

# Методы получения углеродных нанотрубок

Э.Г.Раков

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, факс (095) 490–7523

Рассмотрены и сопоставлены основные методы синтеза и очистки углеродных нанотрубок — нового перспективного материала. Оценена возможность дальнейшего увеличения масштаба процессов получения и более широкого применения нанотрубок.

Библиография — 282 ссылки.

## Оглавление

I. Введение	41
II. Дуговой синтез	42
III. Лазерный синтез	47
IV. Другие методы испарения графита	48
V. Пиролиз углеводородов и разложение CO	48
VI. Выращивание нанотрубок разложением карбидов металлов	52
VII. Прочие методы	52
VIII. Очистка и раскрытие нанотрубок	53
IX. Заключение	54

## I. Введение

Углеродные нанотрубки (нанотубулены, далее — НТ) сразу после их открытия в 1991 г.<sup>1</sup> привлекли столь большое внимание ученых разных специальностей, что автор открытия — Иидзима — быстро стал и до сих пор остается одним из наиболее цитируемых специалистов в области наноматериалов. И связано это совсем не с необычностью структуры соединений, как в случае фуллеренов (хотя и эта необычность играет немалую роль), а прежде всего с теми перспективами, которые открывают свойства НТ перед материаловедением.

В 1992 г. стал издаваться журнал «*Fullerene Science and Technology*», посвященный фуллеренам и имеющий в названии слово «технология»; за 10 лет, прошедшие после открытия фуллеренов (к 1995 г.), в США было выдано 150 патентов на их применение;<sup>2</sup> появились обзоры по коммерциализации производства и использования фуллеренов;<sup>3</sup> однако о серьезной крупномасштабной реализации хотя бы одного запатентованного способа и тем более о появлении нового направления в материаловедении пока данных нет.

Ситуация с НТ складывается совершенно иначе: уже в 1992–1993 гг. определились основные потенциальные области их применения и началось создание первых модельных образцов будущих приборов. Одни направления применения были унаследованы НТ от фуллеренов (электроды химических источников тока, безопасные источники водорода в транспортных устройствах, оптические фильтры), другие совпадали с областями применения углеродных во-

локон (высокопрочные композиты), третьи же возникли благодаря уникальным свойствам самих НТ (полупроводниковые приборы, полевые эмиттеры, зонды туннельных микроскопов, «квантовые проволоки»). Понятно, что здесь перечислены далеко не все известные на сегодня области применения НТ. Недаром один из последних обзоров<sup>4</sup> называется «Нанотрубки: революция в материаловедении и электронике». По образному выражению Бучаченко, углеродные нанотрубки позволили «перейти от красивых разговоров к впечатляющим делам».<sup>5</sup>

Разумеется, и фуллерены находят и будут находить применение (быстро прогрессирующая химия фуллеренов переживает самую начальную стадию своего развития), однако НТ как материалы уже четко обособились от своих трехмерных собратьев.

Бездефектные углеродные НТ образуются в результате свертывания полос плоской атомной сетки графита (графены) в бесшовные цилиндры диаметром от ~1 до 120–150 нм и длиной до сотен микрометров. Существует три формы НТ: ахиральные типа «кресла» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси НТ), ахиральные типа «зигзага» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси НТ) и хиральные, или спиралевидные (каждая пара сторон шестиугольников расположена к оси НТ под углом, отличным от 0 и 90°).

Для описания строения НТ обычно пользуются двумя индексами,  $n$  и  $m$ , которые однозначно связаны с диаметром ( $d$ ) НТ и хиральным углом ( $\theta$ , характеризует отклонение от конфигурации «зигзага» и может принимать значения от 0 до 30°) (рис. 1).

$$d = \frac{a\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi},$$

где  $a$  — межатомные расстояния в плоской сетке,

$$\theta = \arctan\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right).$$

Э.Г.Раков. Доктор химических наук, профессор РХТУ.

Телефон: (095)948–5467.

Область научных интересов: функциональные неорганические материалы, технология редких и радиоактивных металлов, неорганические фториды.

Дата поступления 18 мая 1999 г.

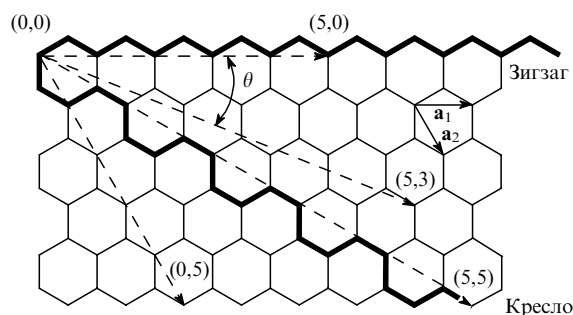


Рис. 1. Схема, поясняющая строение идеализированных НТ.

Так, ахиральные НТ типа «кресла» характеризуют индексами  $(n,n)$ , типа «зигзага» —  $(n,0)$ , хиральные —  $(n,m)$ .

Нанотрубки могут быть одно- или многослойными, причем число слоев теоретически не ограничено, но обычно не превышает десятка или нескольких десятков. Расстояния между соседними слоями близки к межслоевому расстоянию в графите (0.34 нм), так что наименьший диаметр углеродных НТ составляет  $\sim 0.7$  нм. Диаметр второго и последующих концентрических атомных слоев «задается» диаметром первого внутреннего слоя. В этом отношении строение НТ напоминает луковичные фуллерены: если внутренняя оболочка представляет собой  $C_{60}$ , то второй слой —  $C_{240}$ , третий —  $C_{540}$  и т.д. Пространственное соответствие структур слоев НТ, т.е. сохранение межслоевых расстояний, близких к 0.34 нм, возможно лишь при условии, что хиральный угол изменяется при переходе от слоя к слою.

Особенности строения НТ могут затруднять их использование как материалов: при синтезе выделяются различные по строению НТ. Значительно большим разнообразием отличаются многослойные НТ, поэтому в качестве основы для создания функциональных материалов преимущество имеют более однородные однослойные НТ, которые к тому же обычно содержат меньше дефектов.

В большинстве случаев концы НТ закрыты полусферическими или коническими «шапочками», содержащими наряду с шестиугольниками пятиугольники, в которых конфигурация атомов углерода менее устойчива. Эти «шапочки» проявляют несколько более высокую химическую активность, чем боковые поверхности. Полусферические «шапочки» представляют собой как бы части («половинки») молекул фуллеренов. Так, у сравнительно часто выделяемой НТ (10,10) имеются «шапочки» из половины сферического  $C_{240}$ .

Образующиеся при синтезе НТ могут иметь вид твердого осадка из спекшихся НТ; несколько менее твердого осадка из плотно уложенных НТ; резиноподобного материала, состоящего из переплетенных между собой НТ («бумага», «маты»); пространственной сетки из длинных нитей («кружевной воротник», «паутина»); текстурированного материала из параллельных или почти параллельных, но расположенных на расстоянии друг от друга НТ на подложке («лес»). Описаны также образования в виде «морского ежа» и НТ в виде спиралей (см. ниже).

Для НТ характерно образование сравнительно прочных агрегатов (их называют также пучками, сростками, связками, «канатами»), в которых оси отдельных НТ располагаются параллельно друг другу, а кратчайшее расстояние между ними составляет  $\sim 0.32$  нм (рис. 2). Эти агрегаты возникают за счет ван-дер-ваальсовых сил.

В большинстве случаев синтез углеродных НТ сопровождается образованием других модификаций углерода: фуллеренов, наночастиц и аморфного углерода. Соотношение выходов НТ и примесей определяется условиями синтеза, поэтому очистка от примесей является важной составной частью синтеза НТ.

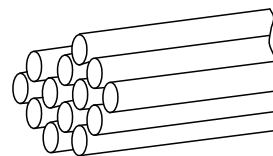


Рис. 2. Схема строения сростков однослойных НТ.

Большие перспективы создания новых функциональных и конструкционных материалов открывает модифицирование углеродных НТ, которое может быть осуществлено несколькими способами:

- 1) заполнением внутренних полостей НТ веществами, изменяющими их электронные, магнитные или механические свойства;
- 2) «прививкой» к концам НТ тех или иных функциональных групп;
- 3) замещением части углеродных атомов в НТ на атомы других элементов;
- 4) частичным или полным «раскрытием» двойных связей на боковых поверхностях НТ путем присоединения тех или иных реагентов;
- 5) интеркаляцией (внедрением) атомов или молекул «гостей» в «межтрубное пространство» сростков НТ.

Кроме того, НТ можно использовать в качестве матриц при проведении темплатных синтезов нанотрубчатых или наностержневых материалов различного назначения.

Задача предлагаемого обзора ограничена рассмотрением методов синтеза НТ, поскольку эти методы важны для развития исследований и разработок по НТ. Они должны заложить основы будущего производства. Особое внимание уделено работам последних лет.

Выполнение задачи облегчалось тем, что на русском языке в 1999 г. был опубликован обзор, посвященный строению, электронным свойствам и морфологии НТ.<sup>6</sup> Более ранние отечественные обзоры по механизмам образования фуллеренов, наночастиц и НТ<sup>7,8</sup> также полезны, однако имеют несколько меньшее значение из-за появления большого числа новых исследований.

Помимо углеродных НТ в предлагаемом обзоре очень кратко рассмотрены НТ, содержащие атомы В и N. Синтез таких НТ может быть проведен из углеродных НТ или одновременно с ними.

## II. Дуговой синтез

Известно, что в электрической дуге развивается температура до 4000°C и при ее «горении» происходит перенос вещества между электродами. В 1990 г. электродуговой синтез в атмосфере инертных газов с применением графитовых электродов был впервые использован для получения фуллеренов в относительно больших количествах.<sup>9</sup> И именно в продуктах дугового синтеза в 1991 г. Иидзима обнаружил углеродные НТ.<sup>1</sup> После этого началось модифицирование метода и его применение во многих лабораториях разных стран.

### 1. Основы метода

Первый синтез НТ в относительно больших (граммовых) количествах был также осуществлен в Японии.<sup>10</sup> Электродуговой синтез проводили в атмосфере гелия с использованием графитовых электродов: анода диаметром 8 мм и катода диаметром 12 мм, находящихся на расстоянии менее 1 мм. Сила тока в дуге достигала 100 А (плотность тока —  $\sim 150 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ), напряжение — 10–35 В. Скорость роста осадка на катоде составляла  $\sim 1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Часть испаряющегося с анода графита превращалась в сажу и копоть, оседающие на стенках реакционной камеры, а другая часть

осаждалась на катоде. Внешняя твердая серая оболочка катодного осадка содержала спекшиеся НТ и наночастицы, которые невозможно было разделить. Чистота и выход НТ сильно зависели от давления гелия: НТ начинали образовываться при  $\sim 13$  кПа, а при 66–332 кПа катодный осадок целиком состоял из НТ и наночастиц. Оптимальным оказалось давление 67 кПа, при котором  $\sim 75\%$  израсходованного материала электрода осаждалось на катоде в виде осадка, при этом выход НТ, накапливающихся во внутренней черной, сравнительно мягкой части осадка, составлял  $\sim 25\%$ .

В токе аргона выход НТ был существенно ниже, чем в токе гелия.

Анализ результатов первых исследований строения и синтеза НТ<sup>10–14</sup> позволил Эббсену<sup>15,16</sup> отметить некоторые особенности. Образующийся материал имеет иерархическую структуру, в которой десятки или сотни индивидуальных многослойных НТ диаметром 2–20 нм и почти одинаковой длины (микрон или десятки микрон) объединяются в правильно организованные сростки, напоминающие канаты. Эти канаты соединяются в волокна диаметром  $\sim 50$  мкм, а волокна — в еще большие по диаметру (порядка миллиметра) и уже видимые невооруженным глазом нити. Чем больше размер сростка, тем более разупорядоченным он может быть.

Образование параллельных оси электрода столбиков, состоящих из НТ и имеющих диаметр  $\sim 50$  мкм, описано в работе<sup>17</sup>. Эта работа примечательна тем, что в ней использована установка с перемещающимися вертикальными электродами диаметром 19 мм, которые, как и зону дуги, можно было охлаждать в ходе процесса. (В обычном дуговом синтезе диаметры анода и катода различаются, причем диаметр анода меньше диаметра катода.) С помощью этой установки, управляемой компьютером, на катоде удалось осадить  $\sim 90\%$  вещества, получив при этом высококачественные многослойные НТ. Сила тока в дуге на этой установке достигала 250–300 А, хотя плотность тока в начале процесса была даже ниже обычной и составляла  $70–80 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ . Отжиг образующихся столбиков на воздухе при  $650^\circ\text{C}$  приводил к их вытравливанию и образованию на их месте каналов, окруженных спутанными НТ.

Обычно увеличение диаметра электродов вызывает спекание образующихся НТ и их растрескивание. Вместо легко извлекаемого черного осадка в центральной части катодного налета накапливается плотный сероватый продукт. Первоначально такое явление объясняли недостаточной высокой температурой синтеза,<sup>18</sup> однако правильное, по-видимому, связывать его, наоборот, с излишне высокой температурой.<sup>17</sup>

Уменьшение диаметра анода с 12.7 до 8.0 мм при сохранении диаметра катода (25.4 мм) и плотности тока ( $140 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ) увеличивало выход НТ. Повышение давления гелия (который, как считается, закаливает НТ) с 6.6 до 101 кПа также приводило к почти пропорциональному увеличению скорости роста осадка.<sup>18</sup> Однако согласно данным<sup>19</sup>, кривые зависимости выхода НТ от давления газов проходят через максимум, положение которого в случае Ag и  $\text{CH}_4$  соответствует 7 кПа, а в случае гелия — 3 кПа. По мнению авторов,<sup>18</sup> используемый для синтеза НТ разряд является квазинепрерывным и имеет характеристическую частоту прерывности  $\sim 8$  Гц. Разряд зажигается между ближайшими друг к другу участками электродов и после испарения некоторого количества графита с анода (что удлиняет разряд) «перепрыгивает» на соседний участок и укорачивается. Считается, что блуждание дуги по поверхности электродов меняет места локализации НТ.

Авторы работы<sup>7</sup> полагают, что дуговой разряд между графитовыми электродами имеет два режима работы — шумный и тихий, причем переход от одного режима к другому происходит при изменении плотности тока. При повышенной плотности тока и низком давлении инертного газа (шумный режим) образуются преимущественно фулле-



Рис. 3. Модели строения многослойных НТ.

*a* — «русская матрешка», *b* — «рулон», *c* — «папье-маше».

рены, при относительно малой плотности тока и высоком давлении (тихий режим) — наночастицы и НТ.

Тщательное исследование поперечных разрезов сростков, получаемых дуговым методом, показало, что НТ, как правило, имеют нецилиндрическую форму.<sup>20</sup> Сечения НТ выглядят как полиэдры или эллипсы с большим числом дефектов, включая краевые дислокации. Сами НТ представляют собой нечто промежуточное между моделью «русской матрешки» (коаксиальные бесшовные цилиндры) и моделью «свернутого ковра» или «рулона». В ранних работах предпочтение отдавалось какой-либо одной модели, хотя используемые для исследования методы не позволяли выявить различия между ними.<sup>21</sup> Более того, выяснилось, что по отношению ко многим НТ модель «рулона» является слишком правильной и в ряде случаев следует принимать модель «папье-маше» (наложенные друг на друга отдельные куски) (рис. 3).<sup>22</sup>

Некоторая неупорядоченность структуры связана с неравновесностью условий образования НТ в дуге и напряжениями, возникающими при объединении отдельных НТ в сростки. Наличие большого числа дефектов в многослойных НТ, получаемых в электрической дуге, подтверждается экспериментами по их интеркаливированию.<sup>23, 24</sup>

По мнению авторов работы<sup>25</sup>, сростки образуются под влиянием электрического поля, причем их длина, диаметр и способ укладки зависят от напряженности поля. В действительности же сростки могут образоваться и в отсутствие электрических полей. Тем не менее определенное влияние поля на морфологию продуктов дугового синтеза не вызывает сомнения.

На выход и форму НТ, образующихся в плазме дугового разряда, помимо основных характеристик разряда (напряжение между электродами, сила и плотность тока, температура плазмы) и параметров, связанных с характеристиками разряда (давление и состав инертного или реагирующего газа), влияют скорость газового потока, размеры реакционной камеры, длительность процесса и его масштаб, наличие охлаждающих устройств, их конфигурация (определяет размер и форму температурных полей), мощность (определяет теплосъем), природа и чистота материалов электродов, а также ряд других параметров, которым вообще трудно дать количественную оценку.<sup>10, 15–19, 26</sup> Главные параметры, влияющие на выход НТ, — скорость роста и скорость закалывания НТ — зависят от многих переменных, которые далеко не в полной мере учитываются в экспериментальных работах. Это служит причиной некоторых противоречий, затрудняет сопоставление результатов, а часто и их воспроизведение. Видимо, этими же причинами объясняется и отсутствие теоретических моделей (связанных с геометрией установок), без которых невозможно масштабирование.

Механизм образования НТ в дуговом разряде до сих пор однозначно не установлен, хотя обсуждался во многих работах. Существуют две основные и взаимно противоположные модели. Согласно одной из них рост НТ происходит за счет присоединения углеродных атомов или фрагментов из паровой фазы к висячим связям на концах открытых НТ, а согласно другой — за счет их присоединения к топологическим дефектам в «шапочке» закрытых НТ. В последнее время предпочтение отдается первой модели, что связано с доказательством протекания взаимодействий «край с краем» («губа к губе»), которые в случае многослойных НТ препятствуют возникновению «шапочек» благодаря образованию «флук-

тулирующих» (замыкание – размыкание) связей С – С на краях двух или трех соседних коаксиальных НТ.<sup>27, 28</sup>

Роль электрического поля в механизме образования НТ в ряде работ явно преувеличена. Авторы исследований<sup>16, 29</sup> установили, что эта роль далеко не первостепенна, рост НТ происходит при одновременном участии заряженных ( $C^+$  и др.) и нейтральных ( $C_2$  и др.) углеродных частиц. Различие основных источников углерода, возможно, и приводит к образованию двух форм конденсированных продуктов – НТ и полиэдрических частиц. Маловероятно и то, что причиной раскрытия концов у НТ, растущих на катоде в дуговом разряде, служат большие электрические поля.<sup>30</sup>

В описанных выше экспериментальных работах получали многослойные НТ. Образование однослойных НТ первыми наблюдали Аджаян и Иидзима,<sup>31</sup> но эта работа не получила должной оценки и первенство признается за более поздними исследованиями.<sup>32, 33</sup> Обе группы исследователей<sup>32, 33</sup> вели синтез в присутствии каталитических добавок. Это открывает новую страницу в истории НТ.

## 2. Влияние каталитических добавок

Первые работы<sup>32, 33</sup> несколько противоречат одна другой в деталях, но едины в главном: введение в графитовый анод небольших (1–2%) добавок переходных металлов, таких как Fe, Co, Ni или их смесей, сильно влияет на форму НТ и их выход, а иногда и на локализацию содержащего НТ продукта в реакционной камере.

Позднее были испытаны добавки Li, Cu, Ag, Zn, Cd, B, Al, In, Y, La и многих лантаноидов, Si, Ge, Sn, Ti, Hf, Pb, Sb, Bi, S, Se, Cr, W, Mn, Ru, Pd, Pt, смеси двух металлов или металла и неметалла, ряд карбидов и оксидов.<sup>28, 34–37</sup> Было найдено, что при испарении анода, в который были введены добавки Co, Co–Ni, Co–Y, Co–Fe, Ni, Ni–Y, Ni–Lu, Ni–Fe, вокруг катодного осадка образуются осадки в виде кружевного воротника или мягкого пояса. В них содержатся однослойные НТ, смешанные с аморфным углеродом и частицами металлов, причем НТ имеют диаметр 1.2–1.4 нм и объединяются в более или менее упорядоченные сростки. Концы однослойных НТ закрыты и не содержат частиц металлов. При испарении графитовых анодов с добавками Ni–Y и Co–Y содержание однослойных НТ в осадках достигало 70–90%.<sup>37</sup> Выход НТ значительно повышался и при использовании смеси Co–Pt.<sup>38</sup>

Некоторые катализаторы (Cu, Cu с Ni, Pt, Y или Fe, Ni, Ni с Y, Lu или Fe) вызывали образование «паутины», висющей между катодом и стенками камеры. В ней, как и на стенках камеры, содержались фуллерены, аморфный углерод, плоские частицы графита и небольшое количество однослойных НТ. На стенках иногда наблюдали образование резиноподобного осадка, который можно было снять в виде отдельных кусков или лент (рис. 4).<sup>39</sup>

Добавление к Co-катализатору серы также приводило к росту количества паутинообразного продукта, повышалось выход НТ и вызывало весьма заметный разброс в значениях диаметра НТ (от 1 до 6 нм).<sup>40</sup> Испарение одновременно с графитом Co и S приводило к изменению формы образующихся продуктов и выделению многослойных НТ в центре катодного осадка, много- и однослойных НТ с множеством других частиц в резиноподобном осадке вокруг катода и однослойных НТ в паутиноподобном материале.<sup>39</sup>

Авторы работы<sup>40</sup> полагают, что механизм образования много- и однослойных НТ различен, причем Co и S вызывают формирование однослойных НТ непосредственно в газовой фазе и предотвращают закрытие концов НТ. Поскольку сама сера не является катализатором образования НТ, ее роль предположительно сводится к стабилизации висящих связей.

Добавки Bi и Pb также вызывают увеличение диаметра НТ. Предполагается, что в механизме образования однослойных НТ большое значение имеют кольцевые углерод-

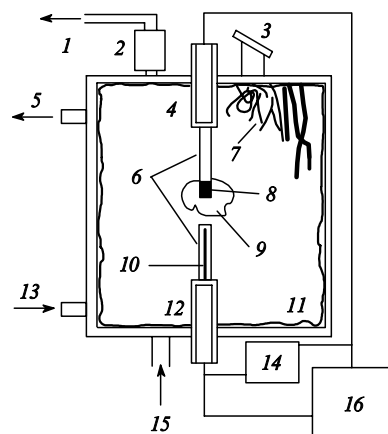


Рис. 4. Схема установки для дугового синтеза с указанием локализации различных продуктов.

1 — к вакуум-наосу; 2 — фильтр; 3 — смотровое окошко; 4 — катод; 5 — патрубок для вывода охлаждающей воды; 6 — графитовые электроды; 7 — паутинообразный осадок; 8 — катодный осадок; 9 — резиноподобный осадок вокруг катода; 10 — наполнение из смеси порошкообразного графита с металлом; 11 — кофоть на стенках, содержащая фуллерены и НТ; 12 — анод; 13 — патрубок для подачи охлаждающей воды; 14 — вольтметр; 15 — патрубок для подачи гелия; 16 — источник электропитания.

ные структуры, формирующиеся в газовой фазе. Наиболее стабильными являются кольцевые структуры, содержащие от 10 до 40 атомов углерода, которые вместе с Co образуют кластеры  $Co_mC_n$ . Эти кластеры и играют роль катализаторов, а S, Bi и Pb стабилизируют кольцевые структуры.<sup>41</sup>

В табл. 1 обобщены результаты работ по каталитическому синтезу однослойных НТ в дуге.<sup>42</sup> Как видно из таблицы, диаметр полученных таким способом НТ изменяется от 0.6 до 6 нм.

Механизм каталитического действия металлов при образовании однослойных НТ предполагает адсорбцию атомов

Таблица 1. Характеристики различных НТ, полученных методом дугового синтеза в присутствии катализаторов.<sup>42</sup>

Катализатор	Диаметр НТ, нм		Состав кристаллитов <sup>a</sup>
	пределы	в среднем	
Fe	0.7–1.6	0.80, 1.05 <sup>b</sup>	Fe <sub>3</sub> C
Fe	0.6–1.3	0.7–0.8	—
Co	0.9–2.4	1.3, 1.5 <sup>b</sup>	Co
Co	0.6–1.8	—	Co в графитовой оболочке
Ni	1.2–1.5	—	Ni в полиэдрических частицах
Ni	0.6–1.3	0.7–0.8	—
Fe + Ni	0.9–3.1	1.7	—
Fe + Ni	> 0.6	1.3–1.8	—
Co + Ni	> 0.6	1.2–1.3	—
Co + S	1.0–6.0	1.3, 1.5 <sup>b</sup>	Co и Co в полиэдрических частицах
Co + Bi	0.8–5.0	1.2, 1.5 <sup>b</sup>	—
Co + Pb	0.7–4.0	—	—
Co + Pt	~ 2	—	CoPt
Y	1.1–1.7	—	YC <sub>2</sub> в полиэдрических частицах
Cu	1–4	—	Cu в полиэдрических частицах
Без катализатора	> 2	—	—

<sup>a</sup> Кристаллиты находятся внутри НТ или полиэдрической частицы (см. раздел 3 в этой главе).

<sup>b</sup> На кривой распределения НТ по диаметру имеется два максимума.

углерода на поверхности частиц металлов и их свободное перемещение по поверхности к основанию растущей НТ.<sup>43</sup> Экспериментально установлено, что каталитическая реакция может идти по одному из двух путей в зависимости от размера частиц металла-катализатора. Если размер частицы (усредненный диаметр) составляет несколько десятков нанометров, что гораздо больше диаметра НТ (~1 нм), из нее растет множество закрытых НТ. Если же он не превышает диаметра НТ, то частица перемещается вместе с растущим концом НТ. Результаты молекулярно-динамического моделирования<sup>43</sup> подтвердили вероятность реализации первого пути, предусматривающего миграцию адсорбированных атомов углерода к основанию НТ и «корневой» рост НТ. Следует, правда, помнить об ограниченной применимости этой модели. В ней не учитывается, что образующиеся при дуговом синтезе НТ содержат большое число дефектов и что поток атомов углерода, направленный навстречу растущим НТ, наиболее интенсивен вблизи концов НТ. Кроме того, условия конденсации паров в различных зонах установки, как и в различных установках, неодинаковы, что приводит к формированию частиц с разной морфологией.

Тем не менее моделирование позволило объяснить, почему в присутствии каталитических добавок не образуются многослойные НТ (это возможно лишь при участии кооперативных процессов, которые связаны с согласованным взаимодействием большого числа частиц), почему все однослойные НТ имеют небольшой диаметр (рост НТ инициируется на поверхностных выступах частиц металлов, а диаметр этих выступов мал по сравнению с их высотой) и почему смешанные катализаторы часто оказываются эффективнее простых (это связано с усилением адсорбции углерода, изменением энергии активации роста НТ, формированием поверхности, имеющей большое число выступов).

Однослойные НТ, видимо, еще более склонны к образованию сростков, объединяющихся в «канаты» с двумерной треугольной кристаллической решеткой.<sup>37, 44, 45</sup>

Авторы обзора<sup>28</sup>, рассматривая работы по каталитическому синтезу в дуге, справедливо отмечают, что даже при использовании одного и того же металла выход и форма НТ могут сильно различаться в зависимости от концентрации металла, давления инертного газа, силы (плотности) тока и геометрии дуговой установки.

Особое место в процессах дугового синтеза НТ занимает бор, введение которого в виде В, В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> или ВN вызывает образование большого количества хорошо графитизированных длинных (до 20 мкм) НТ с «шапочками», содержащими бор.<sup>46</sup> При этом наряду с углеродными НТ образуются кристаллы В<sub>4</sub>С, большие фуллерены и нанотрубки ВC<sub>3</sub>. Наличие в газовой фазе бора сильно понижает концентрацию фрагментов С<sub>2</sub> в зоне плазмы и содержание фуллеренов в осадке на стенках.<sup>47</sup> Поскольку именно частицы С<sub>2</sub> являются главным источником конденсированных структур, введение бора может вызвать изменение механизма образования НТ. Заметим, что по геометрии и электрическим параметрам дуговая установка, применявшаяся в работе<sup>47</sup>, мало отличалась от обычных установок для синтеза углеродных НТ: диаметр анода и катода составлял 6 мм (испытывали также катод диаметром 200 мм), расстояние между электродами — 1 мм, сила тока — 80 или 150 А, напряжение — соответственно 25 или 40 В, давление газа — 27–67 кПа.

В некоторых работах отмечалось образование углеродных НТ, отдельные участки которых состояли из ВN.

Карбиды, нитрид и карбонитриды бора в определенных условиях, например при испарении ВN и смесей В или ВN с графитом, могут образовывать и «самостоятельные» НТ.<sup>48–51</sup> Использование для дугового синтеза электродов из НfВ<sub>2</sub> (см.<sup>52, 53</sup>) или ZrВ<sub>2</sub> (см.<sup>54, 55</sup>) приводит к получению в токе N<sub>2</sub> нанотрубок ВN. Если материалом для электродов

служит ВС<sub>4</sub>N (см.<sup>56, 57</sup>), то образуются НТ, содержащие В, С и N (или ВN), а если электроды состоят из графита с добавками ВN<sup>48</sup> — НТ, содержащие ВС<sub>2</sub>N и ВС<sub>3</sub>. Правда, в последнем случае НТ имеют неоднородный по длине состав.

Совершенно уникальные многослойные НТ были получены авторами работы<sup>58</sup>, которые также использовали в качестве материала для электродов НfВ<sub>2</sub> и графит: несколько внутренних слоев состояло из углерода, несколько средних (вокруг углеродных слоев) — из ВN, несколько внешних слоев — вновь из углерода. Механизм образования таких НТ (они выделялись одновременно с полиэдрическими частицами, также содержащими слои разного состава) совершенно неясен. Предполагается, что внутренние слои растут за счет диффузии с конца НТ, однако вероятность такого процесса невелика. Поскольку электронные свойства слоев С и ВN различны, возникла идея создания электронных приборов с радиальными гетеропереходами.

Исследования по каталитическому синтезу перекликаются с работами по получению НТ, внутренняя полость которых заполнена тем или иным веществом.

### 3. Получение заполненных нанотрубок

Заполнение внутренней полости НТ (инкапсулирование) — это путь к созданию множества новых наноматериалов различных классов и назначения (материалов с особыми электронными, магнитными, оптическими или механическими свойствами, катализаторов, сорбентов). Некоторые из них могут использоваться в виде своеобразных наноконпозитов «НТ–наполнитель», другие требуют удаления (выжигания) углеродной оболочки. Особое внимание уделяют получению «квантовых проволок» — электропроводящих материалов диаметром в несколько нанометров, проводимость которых близка к истинно одномерной. Обсуждается возможность применения НТ и наностержней в нанотехнологических устройствах.

Первая работа по заполнению НТ была выполнена в 1993 г.<sup>59</sup> Ее авторы отжигали смеси НТ с Pb на воздухе при температуре ~400°C. Расплавленный металл в присутствии О<sub>2</sub> раскрывал концы НТ, удаляя полусферические «шапочки» и за счет капиллярных сил «засасывался» во внутреннюю полость НТ. Однако согласно данным<sup>60</sup>, свинец как таковой, способен заполнять НТ лишь при давлениях от 1000 до 10 000 атм, так что в описываемых опытах происходило заполнение НТ не свинцом, а его соединениями. Действительно, было показано, что нагревание смеси Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с НТ в течение 9 ч при 700°C приводит к раскрытию и заполнению НТ.<sup>61</sup> Раскрытые НТ удалось заполнить также расплавленными V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см.<sup>62, 63</sup>), MoO<sub>3</sub> (см.<sup>64</sup>) и AgNO<sub>3</sub> (см.<sup>65, 66</sup>).

Дуговой метод еще до открытия НТ использовали для получения эндоэдрических фуллеренов<sup>67</sup> и инкапсулированных в многослойную графитовую оболочку наночастиц.<sup>68, 69</sup> Поэтому неудивительно, что при синтезе НТ в дуге также могло происходить их заполнение. Обычные и заполненные НТ получают в разных условиях, в частности заполненные НТ — при более низких температурах (от 1000 до 2000°C).

Первым веществом, которое удалось обнаружить внутри НТ, полученных в дуге, оказался карбид иттрия.<sup>70–72</sup> По имеющейся оценке<sup>35</sup> иттрий легче многих других металлов инкапсулируется в НТ, хотя эту его особенность трудно связать с величиной энтальпии образования YC<sub>2</sub>. Впоследствии в НТ были инкапсулированы карбиды других РЗЭ и Mn.<sup>73–75</sup> Карбиды образовывались и при легировании графитового анода металлами, поскольку именно карбиды более устойчивы в присутствии углерода. Правда, в некоторых случаях внутри НТ были обнаружены и простые вещества, например Mn,<sup>76</sup> Cu, Ge<sup>77–79</sup> и в небольшом количестве даже Y.<sup>72</sup> Эти вещества либо не образуют устойчивых карбидов, либо выделяются в дуговом разряде в атмосфере Н<sub>2</sub>.

Так, медь не образует устойчивых карбидов и не катализирует образования НТ или фуллеренов, поэтому механизм ее инкапсулирования отличается от механизма внедрения других металлов.<sup>78</sup> При испарении графитового анода в водородной плазме в присутствии меди образуются полициклические ароматические углеводороды, которые формируют графитовые слои вокруг частиц  $\text{Cu}$ .<sup>78, 79</sup> Прямым подтверждением этого авторы работ<sup>78, 79</sup> считают образование заполненных НТ при совместном испарении пирена и  $\text{Cu}$  или  $\text{Ge}$  (для этой цели использовали  $\text{Cu}$ -анод с полостью, заполненной пиреном, и  $\text{W}$ -катод).<sup>80</sup>

Металлы с различной летучестью ведут себя при инкапсулировании по-разному.<sup>81</sup> Некоторые вещества заполняют длинные НТ, образуя непрерывные кристаллы, длина которых достигает 1 мкм ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sb}$ ), другие заполняют лишь короткие НТ ( $\text{Al}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Te}$ ), третьи создают внутри НТ отдельные не связанные между собой включения ( $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pd}$ ).<sup>36, 82–85</sup> При изучении инкапсулирования тугоплавких карбидов переходных металлов ( $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{MoC}$ ) была обнаружена необычайно устойчивая гранецентрированная форма карбида  $\text{MoC}$ .<sup>85</sup> Получены также НТ, содержащие во внутренней полости  $\text{W}_4\text{C}$ .<sup>86</sup>

Применявшиеся в исследованиях<sup>70–83</sup> режимы работы установок мало отличались от обычно используемых при синтезе НТ. Так, в работе<sup>78</sup> были использованы электроды диаметром 10 мм, расстояние между которыми составляло от 0.25 до 2.0 мм, сила тока — 100 А, напряжение — 20 В, давление газов — от 1.3 до 6.7 кПа. В работах<sup>82–84</sup> соответствующие параметры составляли: 9 мм, 1 мм, 100–110 А, 20–30 В и 60 кПа.

Особая роль при образовании заполненных НТ принадлежит сере.<sup>84</sup> Она может присутствовать в графите анода в виде незначительной примеси. Сера способствует заполнению НТ другими металлами. В ряде случаев сера в виде сульфидов заполняет НТ, но обычно она не входит в состав наполнителя. Авторы работы<sup>84</sup> объясняют действие серы тем, что сера в газовой фазе образует кластеры с углеродом, обеспечивающие ее доставку к растущим НТ, причем сера способствует графитизации НТ и реконструкции поверхности металла, обнажая каталитически более активные кристаллографические плоскости. На конечных стадиях процесса сера удаляется из графитовой оболочки НТ. Эти результаты близки к полученным ранее в работах<sup>39, 40</sup>. В некоторых случаях сера подавляет образование однослойных НТ.

Метод заполнения НТ в условиях дугового синтеза имеет большой недостаток: процессом почти невозможно управлять. Выход заполненных НТ, состав, структура и морфология инкапсулированных веществ в большинстве случаев не поддаются регулированию.

#### 4. Разновидности дугового синтеза

Использование дуги переменного тока и электродов одинакового диаметра сильно меняет картину процесса: продукты образуются не на электродах, а на стенках камеры, причем наряду с известными формами НТ выделяются и новые.<sup>87, 88</sup> Вертикальная или горизонтальная установка электродов также сказывается на выходе и форме отдельных продуктов.

В серии исследований<sup>19, 89–91</sup> изучено образование многослойных НТ в атмосфере метана. Этот процесс отличается от обычного (с использованием инертного газа) тем, что в некоторых условиях образование НТ не сопровождается выделением фуллеренов и наночастиц. При высоких парциальных давлениях метана образуются относительно толстые, а при низком давлении (1–3 кПа) тонкие и длинные многослойные НТ. Оптимальными условиями для образования тонких НТ при вертикальной установке электродов диаметром 6 мм являются следующие: давление метана — 2.7 кПа, сила тока — 30 А.

Позже авторы этой серии исследований пришли к выводу, что поскольку  $\text{CH}_4$  в дуге разлагается на  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{H}_2$ , синтез НТ лучше проводить в токе  $\text{H}_2$  (см.<sup>92–95</sup>).<sup>†</sup> О некоторых преимуществах использования  $\text{H}_2$  говорилось выше при рассмотрении процесса инкапсулирования меди. Определенную роль в образовании НТ может играть и высокая теплопроводность  $\text{H}_2$ , благодаря которой он способен эффективно закалывать НТ.<sup>96</sup> Когда процесс протекает при «плазменных» температурах, важное значение приобретает и тот факт, что энергия (первый потенциал) ионизации у  $\text{H}_2$  вдвое ниже, чем у  $\text{He}$ .

Довольно длинные НТ образуются уже при давлении  $\text{H}_2$  7 кПа, а их выход при давлении 13 кПа сопоставим с выходом, достигаемым в атмосфере  $\text{He}$  при 66 кПа. Многие НТ, полученные в токе  $\text{H}_2$ , имеют узкий внутренний канал, являются открытыми и в целом отличаются высоким качеством (малым количеством наночастиц на внешней поверхности). Самые тонкие и длинные многослойные НТ были получены при давлении  $\text{H}_2$  6.7–11 кПа.

Дуговой синтез в атмосфере  $\text{H}_2$  сильно отличается от синтеза в инертной среде и в атмосфере углеводородов, поскольку в среде  $\text{H}_2$  развивается более высокая температура. Это дало основание предположить, что в атмосфере  $\text{H}_2$  в образовании НТ участвуют ионы  $\text{C}^+$  (см.<sup>92</sup>). Считается также, что молекулы  $\text{H}_2$  или атомы  $\text{H}$  присоединяются к висячим связям растущих НТ, препятствуют замыканию этих связей и, кроме того, устраняют возможность образования аморфного углерода.<sup>92</sup> О присоединении  $\text{H}_2$  свидетельствует тот факт, что увеличение парциального давления  $\text{H}_2$  способствует возрастанию выхода открытых НТ. Можно полагать, что здесь действует механизм, подобный механизму образования алмаза из газовой фазы: образуются частицы различной природы, но в атмосфере водорода наиболее активные полностью или частично газифицируются (сравливаются).

В работе<sup>97</sup> была предпринята попытка получить НТ в среде  $\text{CF}_4$ . Предполагалось, что образующиеся при разложении  $\text{CF}_4$  атомы  $\text{F}$  будут присоединяться к висячим связям, предотвращая их замыкание и влияя тем самым на процесс образования НТ. Это предположение в значительной степени оправдалось, во всяком случае образования фуллеренов наряду с НТ не наблюдалось. Исследования проводили на установке с электродами диаметром по 5 мм при силе тока 20–60 А и давлении  $\text{CF}_4$  от 2.7 до 53 кПа. При оптимальных условиях (20–40 А, 6.7–13.3 кПа) были синтезированы многослойные НТ с внешним и внутренним диаметром соответственно 20 и 5 нм, которые мало отличались от НТ, получаемых в токе  $\text{He}$ .

Изучив влияние основных параметров процесса (среды, давления газа и силы тока) на выход НТ и полиэдрических частиц, а также на длину НТ и сопоставив свои данные с другими результатами, авторы работы<sup>97</sup> суммировали результаты в виде таблицы. Из нее, в частности, следует, что процессы, протекающие в атмосфере  $\text{CF}_4$  и  $\text{CH}_4$ , довольно близки. Однако к данным табл. 2 следует относиться с определенной осторожностью, поскольку выбранная форма представления информации не позволяет показать, например, что в некоторых случаях кривые зависимости выхода от силы тока могут проходить через максимум.

Авторы работы<sup>98</sup> попытались создать непрерывный электродуговой процесс и компенсировать расход испаряемого графита подачей  $\text{CH}_4$ . Для этого они использовали «обратный метод»: площадь анода в их установке была на порядок больше площади катода. Среди продуктов электродугового синтеза были найдены фуллерены, полиэдрические частицы, одно- и многослойные НТ. Полученные нанотрубки имели разную длину и структуру. Некоторые из них представляли собой частично однослойные, а частично много-

<sup>†</sup> Несколько ранее те же выводы были сделаны авторами работы<sup>96</sup>.

**Таблица 2.** Влияние увеличения давления газа и силы тока на основные показатели дугового синтеза НТ в атмосфере различных газов.<sup>97</sup>

Среда	Выход НТ	Длина НТ	Выход наночастиц
CF <sub>4</sub>	Уменьшается	Увеличивается	Уменьшается
He	Увеличивается	Не меняется	Не меняется
CH <sub>4</sub>	Уменьшается	Увеличивается	Не меняется
H <sub>2</sub>	Уменьшается	Не меняется	Не меняется

слоистые структуры, что свидетельствовало о неодинаковой скорости роста разных участков НТ. «Обратный метод» не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с обычным методом.

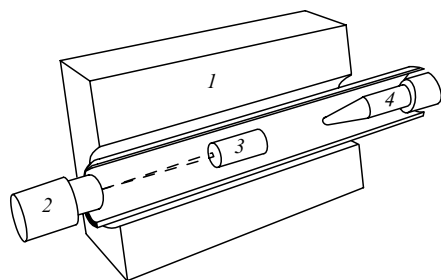
Вместо графита в качестве материала электродов можно использовать и карбонизованные угли,<sup>99</sup> однако наличие в них нелетучих примесей вызывает загрязнение НТ, и в большинстве исследований предпочтение отдается высокочистому графиту.

Главный недостаток дугового метода — малая производительность. Об этом можно судить по статье<sup>37</sup>: при введении в графитовый анод Ni и Y за 2 мин синтеза в токе He получали всего 2 г НТ. После этого установку надо было разбирать для смены электродов и извлечения продуктов.

### III. Лазерный синтез

В 1985 г. лазерным методом были впервые получены фуллерены, но для синтеза НТ он был использован лишь 10 лет спустя.<sup>100,101</sup> Первая установка представляла собой кварцевую трубу диаметром 2.5 см и длиной 50 см, по оси которой помещался графитовый стержень диаметром 1.25 см. В трубе создавали вакуум, одновременно нагревая ее до 1200°C, затем в нее подавали Ag (давление 66.5 кПа, линейная скорость газа 0.2–2.0 см·с<sup>-1</sup>). Мишень облучали лазерным пучком с длиной волны 532 нм (Nd-лазер), частотой импульсов 10 Гц, мощностью импульса 250 мДж и длительностью импульса 10 нс. Лазерное пятно диаметром 3 или 6 мм сканировали по поверхности мишени. Продукты испарения (многослойные НТ и наночастицы) собирали на охлаждаемом медном пальце, на стенках трубы и на обратной стороне графитовой мишени (рис. 5).

Суточная производительность первой установки составляла до 80 мг наноматериала, содержащего НТ. Процесс приходилось останавливать из-за зарастания трубы возле мишени паутинообразным осадком, также содержащим НТ. Применяв трубу диаметром 3.8 см и сохранив почти неизменными остальные условия, другая группа исследователей добилась увеличения выхода резиноподобного материала, содержащего однослойные НТ: в этом случае производительность составляла 200 мг за опыт (3–5 ч).<sup>102</sup> Было замечено, что распределение НТ по диаметру зависит от длины волны излучения (532 или 1064 нм).<sup>102</sup>



**Рис. 5.** Схема лазерной установки.

1 — печь, нагреваемая до 1200°C, 2 — неодимовый лазер, 3 — графитовая мишень, 4 — водоохлаждаемый сборник.

Еще больший прогресс был достигнут при увеличении диаметра реакционной трубы до 5 см. На этой установке можно получать в сутки ~1 г материала (содержащего 60–90% НТ).<sup>103</sup>

Затем вместо одного лазера применили два (длины волн 532 и 1064 нм), излучающих попеременно с интервалом в 42 нс между импульсами, и увеличили мощность импульсов соответственно до 490 и 550 мДж.<sup>103</sup> Это позволяло «сбивать» образовавшиеся неплотные наросты. В дальнейшем диаметр трубы был увеличен еще вдвое и применено периодическое переключение облучаемой стороны мишени и сканирование лучей. В итоге выход продуктов, содержащих 40–50% НТ, достиг 20 г за 48 ч непрерывной работы.<sup>103</sup>

В работе<sup>104</sup> использовали усовершенствованную установку с двумя мишенями — из графитового порошка и из металла или сплава.

Исследование влияния давления Ag и температуры печи на выход и свойства продукта лазерной абляции показало, что при давлениях ниже 13 кПа образуется только аморфный углерод, а начиная с 26 кПа наряду с ним появляются НТ.<sup>105</sup>

Увеличение температуры печи с 780 до 1050°C приводило в присутствии катализаторов к росту среднего диаметра однослойных НТ от 0.8 до 1.51 нм, хотя при низких температурах выход НТ был весьма невелик.<sup>106</sup>

На выход и форму НТ, получаемых лазерным методом, влияет меньшее число параметров, чем в дуговом синтезе. Можно предположить, что это и позволило достичь при лазерном синтезе заметно более высокого выхода НТ. Определяющими можно считать температуру участка, с которого происходит испарение графита, и градиент температур в газовой фазе вблизи этого участка. К сожалению, эти параметры в описанных экспериментах определялись недостаточно четко (сканирование луча по поверхности мишени затрудняло измерения) или не определялись вовсе. Вместо этого измеряли величины, влияющие на температуру испарения (температуру печи, мощность лазерного излучения, диаметр светового пятна на мишени, скорость перемещения пятна, давление газа и скорость газового потока).

Введение в графит небольших добавок катализаторов приводило к образованию однослойных НТ, которые, в отличие от получаемых в дуге, были лишь в незначительной степени покрыты частицами аморфного углерода.<sup>101,107</sup> Лучшими катализаторами оказались смеси Co и Ni (по 0.6 ат.%), а также Co и Pt (0.6 и 0.2 ат.%). При использовании этих смесей выход однослойных НТ превышал 70%, что в десятки и сотни раз больше, чем при применении в качестве катализаторов индивидуальных металлов. Высокий выход достигался и при использовании смеси Ni и Pt.<sup>100</sup>

Применение смеси двух благородных металлов Rh и Pd, смешанных с графитом, позволило получить методом лазерного испарения однослойные НТ диаметром 1.0–1.5 нм.<sup>108</sup> И лишь смесь Cu с Ni оказалась существенно менее активной, чем сама медь.<sup>100</sup>

Механизм каталитического образования однослойных НТ при лазерном испарении, предложенный в работе<sup>107</sup>, был назван «скутерным» (русский эквивалент — механизм «обегания»). Согласно этому механизму отдельные атомы Ni, Co или других каталитически активных металлов адсорбируются на открытых концах изогнутых графеновых фрагментов C<sub>n</sub> (n ≤ 50) и «обегают» эти концы, способствуя удалению всех углеродных структур, кроме энергетически предпочтительных.

Нанотрубки с закрытыми концами, собранные вместе по 10–100 штук, образовывали «канаты», 10–50 таких «канатов» — сростки. Более детальное исследование «канатов» показало, что они представляют собой поликристаллы, причем размеры отдельных зерен лежат в интервале от 10 до 100 нм (типичный размер — 10–20 нм) и имеют в поперечном сечении форму овалов с преобладающим соотношением длинной и короткой диагоналей ~3.<sup>109</sup>

Часть НТ группируется в «канаты» толщиной 5–15 нм, образующие кольца диаметром 300–500 нм.<sup>110</sup>

В продуктах лазерного синтеза была обнаружена интересная форма НТ, так называемый «наногорок» — цепочки из сферических молекул  $C_{60}$  внутри однослойных НТ диаметром 1.3–1.4 нм.<sup>111</sup>

Лазерный метод позволяет получать НТ и из BN,<sup>112–115</sup> правда в этом случае экспериментальные условия резко отличались от применявшихся для синтеза углеродных НТ: использовались высокие и сверхвысокие давления. Интересной особенностью процесса, протекающего в условиях лазерного нагрева гексагонального BN при большом давлении в алмазной наковальне в атмосфере  $N_2$ , является то, что в основании получаемых НТ появляется кубический BN.<sup>115</sup> Механизм образования НТ из BN при сверхвысоких давлениях и лазерном облучении предположительно включает стадию поверхностной диффузии молекул от основания НТ к ее кончику, что предполагает ограничение длины НТ.<sup>116</sup>

При давлениях, близких к атмосферному, лазерная абляция сложной мишени (C, Si, BN), сопровождаемая химическими реакциями, может быть использована для получения концентрических НТ. Такие НТ диаметром в несколько десятков нанометров и длиной до 50 мкм имели ядро из  $\beta$ -SiC, промежуточный слой аморфного SiO и внешнюю оболочку из BN и C.<sup>117</sup> Это исследование выполнено с целью создания коаксиальных наноразмерных электронных приборов с гетеропереходами.

Помимо неодимового лазера для получения углеродных НТ был испытан  $CO_2$ -лазер.<sup>118</sup>

## IV. Другие методы испарения графита

Вывод о том, что фуллерены и НТ образуются в паровой фазе вне зависимости от способа испарения графита или других форм углерода, был сделан довольно давно и нашел свое подтверждение в ряде работ. Так, авторы работы<sup>119</sup>, используя изотопное разбавление, доказали, что НТ (как и фуллерены) образуются именно из паров углерода. Помимо дугового и лазерного испарения графита, рассмотренных выше, для получения НТ применяют также резистивное испарение, испарение электронным и ионным пучками, испарение солнечным светом.

### 1. Резистивное испарение

При нагревании джоулевым теплом графитовой фольги толщиной 0.5 мм в вакууме ( $10^{-6}$  Па) и охлаждении образующихся паров до  $-30^\circ C$  на поверхности монокристаллического графита осаждались НТ.<sup>120–123</sup> Скорость осаждения НТ диаметром 1–4 нм составляла  $0.5 \text{ А} \cdot \text{с}^{-1}$ ; НТ имели «шапочки» и были объединены в сборки. Метод позволяет синтезировать самые различные по форме частицы: однослойные и многослойные НТ, сростки НТ и наноконусы, причем выход однослойных НТ может меняться от нескольких процентов до 80–90%.

### 2. Испарение электронным и ионным пучком

Первые эксперименты по получению НТ путем электронно-лучевого испарения высокочистого (99.99%) реакторного графита в вакууме ( $10^{-3}$  Па) и осаждению их на различные подложки (Si, кварц, графит, керамика, анодированный Al) были выполнены в России еще в 1992 г.<sup>124</sup> Конденсат представлял собой пленку толщиной 0.01–10 мкм, состоящую из НТ диаметром  $\sim 1$  нм. Отдельные НТ были объединены в волокна диаметром  $\sim 5$  нм, а волокна собраны в кабели диаметром 10–30 нм. Трубочатая текстура сохранялась по всей толщине пленки, причем при изменении угла между направлением потока углеродных частиц и поверхностью подложки удалось получить наклонные текстуры. Авторы

работы<sup>124</sup> измерили многие характеристики пленки и отметили анизотропность ее свойств.

Бомбардировка высокочистого графита в высоком вакууме ионами  $Ag^+$  с энергией 60 кэВ при нормальном угле падения также вызывала образование НТ.<sup>125</sup> Наряду с НТ выделялись и полиэдрические наночастицы.

При облучении электронами гексагонального BN образовывались НТ,<sup>126</sup> причем как и в цитированной выше работе<sup>115</sup>, на начальной стадии предполагалось формирование зародышей кубического нитрида бора. Облучения электронами с плотностью тока  $10–20 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  при напряжении 300 кВ было достаточно для отжига большей части дефектов и почти полного упорядочения оболочек НТ из BN.<sup>112</sup> Пучок электронов с плотностью тока  $150 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  при ускоряющем напряжении 400 кВ обеспечивал образование многослойных концентрических кластеров BN.<sup>127</sup>

Облучение электронами борсодержащего углерода приводило к получению легированных бором углеродных НТ.<sup>128</sup>

Роль газовой фазы в этом и других описанных выше процессах неясна, и термин «испарение» использован по отношению к ним условно.

## 3. Испарение солнечным светом

Краткий обзор работ по использованию концентраторов солнечных лучей для получения НТ приведен в работе<sup>26</sup>. Подобные исследования проводились только во Франции, где была создана установка, позволяющая достигать в фокусе температуры порядка 3000 К. При испарении чистого графита образовывалось лишь небольшое количество сажи, в то время как испарение смеси графитового порошка с катализаторами приводило к получению НТ. На форме НТ (одно- или многослойные, бамбуковидные) и количестве примесей сказывались выбор катализатора и давление газа, т.е. те же параметры, что и в описанных ранее и более детально исследованных процессах дугового и лазерного синтеза. В присутствии Co в сажистом осадке были обнаружены однослойные НТ диаметром 1–2 нм, а в паутинообразном осадке — сростки НТ диаметром более 20 нм без примеси аморфного углерода.

## V. Пиролиз углеводородов и разложение CO

### 1. Каталитический пиролиз

Каталитический пиролиз углеводородов применяли для получения углеродных волокон еще до открытия НТ и фуллеренов. Синтез НТ этим методом впервые был проведен в 1993 г.<sup>129</sup> На процесс влияют температура, общее давление, выбор исходного углеводорода и его парциальное давление, природа катализатора и его характеристики (в первую очередь размер частиц, который может определять диаметр НТ), а также природа носителя катализатора. Продуктами пиролиза могут быть слои аморфного углерода или графита вокруг частиц катализатора, углеродные волокна, многослойные и однослойные НТ.<sup>26</sup> Длина НТ и степень их покрытия частицами аморфного углерода зависят от длительности процесса.

#### а. Пиролиз ацетилена

Чаще всего для пиролиза используют ацетилен. Так, в работе<sup>129</sup> пиролиз ацетилена проводили при атмосферном давлении и температуре  $500^\circ C$  над графитовым катализатором, содержащим 2.5% Fe. Концентрация ацетилена в газе-разбавителе ( $N_2$ ) составляла 9%. Авторы отметили, что сначала вокруг частиц Fe образуются графитовые частицы и лишь затем вырастают НТ диаметром 5–20 нм и длиной до 50 мкм. В работах<sup>130, 131</sup> было испытано 9 различных катализаторов (Fe, Co, Ni и Cu на трех носителях: чешуйчатом



графите,  $\text{SiO}_2$  или цеолите НУ) и изучено влияние скорости потока, температуры и длительности пиролиза на выход и качество НТ. Оказалось, что рост температуры в пределах от 500 до 800°C мало сказывается на длине НТ, но повышает количество примеси аморфного углерода (даже в оптимальных условиях из аморфного углерода состоит до половины осадка). С увеличением продолжительности пиролиза относительный выход НТ возрастает, увеличиваются длина и диаметр НТ. Замена инертного газа-разбавителя на  $\text{H}_2$  почти не влияет на рост НТ. Во всех случаях структура НТ была дефектной. Вокруг частиц катализатора образовывалось графитовое покрытие, из которого как бы «экструдировались» многослойные НТ.

Испытание Fe-катализаторов, приготовленных различными способами, показало,<sup>132</sup> что лучшим является Fe-катализатор, нанесенный на  $\text{SiO}_2$ . Наибольший выход НТ был достигнут при пиролизе  $\text{C}_2\text{H}_2$  при 700°C. Внешний и внутренний диаметры НТ в среднем составляли соответственно 10–20 и 5–8 нм.

В развитие работы<sup>132</sup> был проведен пиролиз  $\text{C}_2\text{H}_2$  на частицах Fe в мезопористом  $\text{SiO}_2$ .<sup>133</sup> Катализатор получали гидролизом тетраэтоксисилана в растворе  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  с последующим восстановлением смесью  $\text{H}_2$ – $\text{N}_2$  при 550°C. Диаметр НТ (~30 нм), полученных при 700°C из газовой смеси ацетилена с азотом (9%  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), почти точно совпадал с диаметром пор  $\text{SiO}_2$ . Предполагают, что таким способом можно получать НТ и меньшего диаметра. Каждая НТ содержала 40–50 слоев и находилась на расстоянии ~100 нм от ближайших соседей, так что осадок представлял собой как бы «лес», состоящий из параллельных друг другу «стволов» НТ. Скорость роста НТ была близка к  $25 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$ . На начальном этапе НТ были свободны от примесей аморфного углерода, но по мере увеличения продолжительности пиролиза и длины НТ (за 2–5 ч их длина достигала 50–100 мкм) «стволы» искривлялись и на их поверхности появлялся аморфный углерод. Главным препятствием для увеличения масштабов процесса является трудность изготовления подложек больших размеров, поскольку они подвержены усадке и растрескиванию.

Усовершенствованный метод получения нанесенного Fe-катализатора был предложен в работах<sup>134, 135</sup>. Он включал осаждение пленки геля, содержащего  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , на кварцевую пластинку толщиной 30–50 мкм, удаление избытка влаги и других растворителей и высушивание при 80°C. При этом гель растрескивался на кусочки площадью 5–20 мм<sup>2</sup>. Затем эти кусочки прокачивали в вакууме и восстанавливали Fe, получая мелкие (5–50 нм) равномерно распределенные по поверхности частицы железа.

Пиролиз смеси  $\text{C}_2\text{H}_2$ – $\text{N}_2$ , содержащей 9% ацетилена, при 600°C и давлении 24 кПа с использованием этого катализатора позволял получать НТ с очень большим выходом. Внешний диаметр НТ составлял 30–40 нм, внутренний — 10–15 нм. Они состояли из 10–30 концентрических слоев. Отдельные НТ находились друг от друга на расстоянии ~100 нм. Скорость роста достигала  $30$ – $40 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а длина НТ (за 48 ч) — ~2 мм. Наибольшая площадь, покрываемая НТ, составляла 15 мм<sup>2</sup>. Примеси полиэдрических частиц отсутствовали. Слой НТ легко отделялся от основы.

Механизм процесса, как полагают авторы,<sup>135</sup> состоит в росте НТ со стороны свободного конца, закрытого частицей катализатора. В статье<sup>135</sup> приведены микрофотографии НТ, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, на которых видна частица железа на конце НТ, а также кеглеобразное углубление в основании НТ. Эти результаты расходятся с данными работы<sup>129</sup>. Вначале считали, что механизм реакции должен включать стадии образования и разложения (при пересыщении) «активных» карбидов металлов. Этому механизму соответствовал тот факт, что прекратившийся после охлаждения карбонизированного катализатора рост НТ возобновлялся при его последующем нагрева-

нии. Корневой рост НТ может протекать по механизму, описанному ранее и предполагающему поверхностную диффузию атомов углерода к выступам на поверхности катализатора,<sup>43</sup> при этом первой стадией пиролиза может быть не простая адсорбция углерода, а дегидрогенизация  $\text{C}_2\text{H}_2$  на поверхности катализатора с выделением  $\text{H}_2$ . Рассматривался и механизм погружения небольших кластеров  $\text{C}_n$  в «шапочки» НТ. Приходится констатировать, что механизм каталитического пиролиза одного и того же углеводорода ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) при одном и том же его содержании в  $\text{N}_2$  (9%) и близких температурах (500 и 600°C) может быть совершенно различным в зависимости от давления в системе, способа приготовления катализатора и каких-то иных факторов.

Пиролиз  $\text{C}_2\text{H}_2$  на Fe-содержащих катализаторах на различных носителях, включая  $\text{SiO}_2$ , рассматривался и в работах<sup>136–139</sup>. Отмечена возможность образования помимо описанных выше НТ спиральных и даже разветвленных НТ.

Кроме железа высокую активность в процессе пиролитического разложения  $\text{C}_2\text{H}_2$  проявляет кобальт.<sup>136</sup> В качестве носителя для него применяют  $\text{SiO}_2$ ,<sup>137, 140, 141</sup> цеолит NaY (см.<sup>137</sup>) или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>142</sup> Способ получения Co-катализатора, в частности величина pH при осаждении соли металла из раствора, сильно влияет на качество НТ.<sup>141</sup> Авторы работы<sup>143</sup> разделили НТ на две категории: «кучные» с диаметром 1 нм и одиночные с диаметром 10 нм. В процессе пиролитического разложения  $\text{C}_2\text{H}_2$  на Co также были выделены удивительные НТ со спиральной структурой.

Такие НТ подробно исследованы в работе<sup>144</sup>. С помощью электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что спирали состоят из нескольких прямых отрезков, в местах соединения которых могут быть разупорядоченные области. Витки спирали тесно примыкают друг к другу, причем образующие их НТ как бы уплотнены, сжаты вдоль оси спирали.

Определенную каталитическую активность в процессе образования НТ из  $\text{C}_2\text{H}_2$  проявляют Ni и оксиды Mn, тогда как платиновые металлы оказались плохими катализаторами.<sup>136</sup> Лишь из  $\text{Pt}_5(\text{CNC}_8\text{H}_9)_{10}$  был получен катализатор, способствующий образованию очень длинных НТ.

Частицы катализатора можно вводить в носитель путем пропитки его водным раствором солей с последующим их разложением, методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений или электроосаждением. Размер частиц металла может составлять от нескольких нанометров до десятков нанометров.

Хорошими носителями для катализаторов пиролиза ацетилена являются цеолиты, особенно цеолит NaY.<sup>137</sup>

Синтез, о котором говорится в статьях<sup>133–135</sup>, по существу относится к категории матричных (темплатных). Хорошими матрицами для каталитического получения НТ являются также мембраны, полученные методом анодного окисления Al.<sup>139</sup> В этих мембранах имеются параллельные гексагональные плотноупакованные каналы (поры), пронизывающие весь их объем. Меняя условия анодной обработки, можно регулировать диаметр пор (2–500 нм), толщину мембраны (50–500 мкм) и плотность пор ( $10^7$ – $10^{12} \text{ см}^{-2}$ ). Мембраны из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  прозрачны, устойчивы до температур не менее 1000°C, а химические свойства их поверхности могут изменяться в результате присоединения гидроксильных групп.

Недавно был осуществлен матричный синтез НТ пиролизом  $\text{C}_2\text{H}_2$  с помощью смешанного катализатора.<sup>145</sup> Промышленные образцы цеолита пропитывали водными растворами ацетатов Co и V и использовали в процессе непосредственно после сушки. Пиролиз проводили при 700°C. Этим методом были получены хорошо графитизированные и сравнительно тонкие НТ (число слоев 10–12, внешний диаметр — 8–10 нм, внутренний диаметр — 2.5–2.8 нм). Роль добавки ванадия неясна, а механизм, предложенный авторами<sup>145</sup> и включающий переход соединений металлов в газовую фазу, оставляет сомнения.

## б. Пиролиз метана, этилена и пропилена

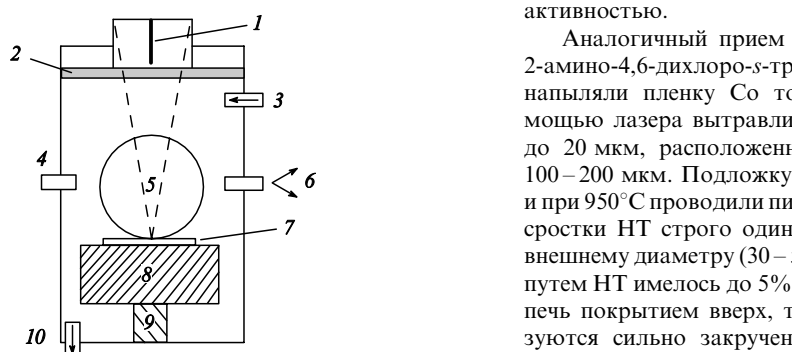
В публикации<sup>137</sup>, посвященной пиролизу ацетилена, отмечается, что при замене ацетилена на метан, этилен или пропилен НТ либо вовсе не образуются, либо образуются с низким выходом. Однако в ряде работ были найдены условия, в которых удалось получить НТ из этих веществ. Так, на приготовленном из Ni и MgO катализаторе  $Ni_xMg_{1-x}O$ , в котором часть атомов Ni находится в виде агрегатов на поверхности катализатора, при 600°C из  $CH_4$  был получен осадок, на 90% состоящий из НТ.<sup>146, 147</sup> Описан также синтез НТ длиной > 20 мкм на частицах Fe из смеси  $CH_4-H_2$ .<sup>148</sup> Работа<sup>148</sup> интересна тем, что в ней для синтеза НТ была использована микроволновая установка (рис. 6), широко применяемая для получения алмазных пленок. Однако наиболее впечатляющим следует признать синтез однослойных НТ, проведенный в Стенфордском университете (США).<sup>149, 150</sup> В этом исследовании для синтеза НТ были привлечены методы нанотехнологии. Катализатор наносили на кремниевую пластинку в виде островков микронного размера. Для этого с помощью электронно-лучевой литографии в пленке из полиметилметакрилата сначала проделывали квадратные отверстия, затем на нее из метанольного раствора, содержащего  $Fe(NO_3)_3$ ,  $MoO_2(acac)_2$  и частицы  $Al_2O_3$ , осаждали предшественник катализатора, после чего удаляли растворитель и пленку, прогревали катализатор в аргоне и, наконец, проводили пиролиз  $CH_4$ .

На островках катализатора за 10 мин пиролиза образовывались очень прямые НТ диаметром 1–3 нм и длиной до 20 мкм, не содержащие топологических дефектов. Некоторые НТ служили мостиками между соседними островками катализатора, создавая электрические контакты. Увеличение продолжительности процесса до нескольких часов приводило к утолщению НТ.

Предложенный метод довольно прост, легко воспроизводим и может быть использован для получения НТ на больших по площади подложках.

Образующийся при нанесении кобальта на кремний  $CoSi_2$  также катализирует процесс образования НТ из  $CH_4$ .<sup>151</sup>

Применение этилена для матричного каталитического синтеза однослойных НТ с использованием пластинок пористого  $Al_2O_3$  описано в работах<sup>152, 153</sup>. О пиролизе пропилена сообщается в работах<sup>132, 137, 139</sup>, а о пиролизе полиэтилена на Ni-катализаторе — в работах<sup>154, 155</sup>.



**Рис. 6.** Схема аппарата для активированного плазмой химического осаждения из газовой фазы. Давление смеси  $CH_4$  и  $H_2$  на входе равно 0.13 Па, температура подложки — 370–950°C.

1 — микроволновая антенна; 2 — кварцевое окно; 3 — патрубок для подачи газов; 4 — смотровое окошко; 5 — плазменный разряд; 6 — к оптическому эмитсионному спектрометру; 7 — подложка; 8 — графитовый пьедестал, воспринимающий энергию; 9 — привод к шаговому двигателю; 10 — к вакуумному насосу.

## в. Пиролиз бензола и других ароматических соединений

Исходным углеводородом для синтеза НТ может быть и бензол, причем синтез можно проводить на том же оборудовании, которое используется для получения углеродных волокон из  $C_6H_6$ .<sup>156</sup> Авторы отметили, что механизм роста НТ и волокон различен: на концах волокон содержались частицы катализатора, тогда как НТ обычно имели конические «шапочки», свободные от включений. Как правило, для получения НТ из смеси  $C_6H_6-H_2$  на Fe-катализаторе требуются более низкие парциальные давления  $C_6H_6$  и температуры, чем для синтеза волокон. Иногда рост НТ сменяется ростом сплошных волокон. Сплошные волокна и НТ, получаемые из одного и того же углеводорода на однотипном оборудовании, заметно различаются по механическим свойствам: при сгибании волокна легко ломаются, в то время как НТ обладают гибкостью и эластичностью.

При пиролизе  $C_6H_6$  на Co, нанесенном на  $SiO_2$ , одновременно образуются изогнутые и спиралевидные НТ и волокна,<sup>157</sup> причем соотношение НТ и волокон определяется размером частиц катализатора и составом реакционной смеси. Катализатор с большим содержанием Co (5 мас.%) и более крупными частицами (11 нм) дает больше волокон, чем катализатор с меньшим содержанием металла (0.5 мас.%) и средним размером частиц (7 нм). Замена газа-разбавителя  $H_2$  на  $N_2$  повышает выход НТ.

Образующиеся при пиролизе  $C_6H_6$  спиралевидные НТ отличаются от тех, которые формируются при пиролизе  $C_2H_2$  (см. выше<sup>144</sup>): они являются многослойными, а расстояния между слоями отвечают величине, промежуточной между соответствующими расстояниями в обычном и турбо-стратическом графитах. При этом сами слои в значительной степени разупорядочены.<sup>157</sup> Одной из причин возникновения такой структуры можно считать присоединение водорода (разбавитель бензола) к висячим связям НТ. Однако более существенную роль играют частицы катализатора. Это предположение согласуется с моделью, предложенной в работе<sup>158</sup> и допускающей, что рост НТ происходит со стороны свободного конца с инкапсулированной частицей катализатора.

Из газообразного  $C_6H_6$  можно получать осадки НТ определенной текстуры. Так, на профилированной подложке с параллельными процарапанными канавками при пиролизе  $C_6H_6$  образуются НТ, расположенные параллельно поверхности подложки и растущие от верхних кромок к центру канавок.<sup>159</sup> Предполагается, что неровности на верхних кромках канавок обладают повышенной каталитической активностью.

Аналогичный прием был использован и при пиролизе 2-амино-4,6-дихлор-*s*-триамина.<sup>160, 161</sup> На пластинку  $SiO_2$  напыляли пленку Co толщиной 10–100 нм. Затем с помощью лазера вытраивали в ней полоски шириной от 1 до 20 мкм, расположенные друг от друга на расстоянии 100–200 мкм. Подложку помещали в печь покрытием вниз и при 950°C проводили пиролиз. В результате были получены сростки НТ строго одинаковой длины и очень близкие по внешнему диаметру (30–50 нм). В составе полученных таким путем НТ имелось до 5% азота. Если пластинку поместить в печь покрытием вверх, то картина резко меняется и образуются сильно закрученные НТ.<sup>161</sup> Это явление пока не нашло рационального объяснения.

Авторы полагают, что при травлении пленки Co образуются энергетически насыщенные кластеры металла или оксида, которые осаждаются по краям дорожек. Образующийся при разложении триамина хлористый водород способен переводить Co в летучий  $CoCl_2$  и воздействовать таким образом на каталитически активные частицы на концах НТ. Рост НТ прекращался после того, как частицы катализатора теряли активность или полностью испарялись в виде хлорида.

Подобная картина наблюдалась при пиролизе трис-аминотриазина (меламина) и циануровой кислоты над протравленными пленками Co, Ni или Fe.

Для пиролитического синтеза НТ использовали также смеси газообразных фенилацетилена и тиофена с He (см.<sup>162</sup>) и 2-метил-1,2'-динафтилкетона с He (см.<sup>163</sup>) в присутствии Ni-катализатора. В обеих работах отмечалось, что на первой стадии пиролиза частицы Ni покрывались слоем графита, а затем возникали зародыши и росли НТ. Оптимальной оказалась температура 700°C. В работе<sup>163</sup> была выбрана оригинальная методика приготовления катализатора: на подложку из кварцевого стекла напыляли пленку металла, которую затем нагревали в вакууме. При этом размер образующихся частиц Ni определялся толщиной напыленной пленки и в оптимальном случае составлял 20–30 нм. В работе<sup>162</sup> сделан вывод об «экструзии» НТ из частиц Ni<sub>3</sub>C, а авторы статьи<sup>163</sup> отмечают важное значение изменения формы наночастиц Ni.

## 2. Пиролиз в присутствии «летучего катализатора»

Обычный катализатор на носителе рано или поздно покрывается слоем продуктов пиролиза углеводородов и дезактивируется. Введение в систему предшественников катализатора в виде летучих соединений, которые разлагаются с образованием каталитически активных веществ непосредственно в зоне реакции, в принципе могло бы позволить избежать дезактивации и приблизить режим пиролиза к непрерывному.

Пока имеются лишь отдельные работы, в которых была предпринята попытка реализовать подобный процесс. Так, разложением фталоцианина Ni при 700 и 800°C были получены НТ, содержащие некоторое количество азота.<sup>164</sup> Эти НТ представляли собой многослойные частицы большого (~200 нм), малого (10 нм) или переменного диаметра и достигали в длину 6 мкм. Авторы работы<sup>164</sup> считают, что механизм роста НТ включает окружение (обволакивание) частиц Ni слоем C, графитизацию этого слоя, изменение формы частиц Ni, возникновение зародышей и рост НТ. Частица Ni внутри НТ может перемещаться от подложки к растущему концу или оставаться в какой-то части НТ, образуя узел.

Разложение фталоцианинов Fe и Co также сопровождается формированием НТ, в то время как из фталоцианина Cu не образовывались ни НТ, ни графитизированные частицы.

При пиролизе тиофена в качестве «летучего катализатора» был использован ферроцен.<sup>165</sup> В отличие от работы<sup>164</sup>, в этом случае образовывались однослойные НТ. Процесс проводили при 1100–1200°C в течение 1–30 мин. Были получены большие количества длинных и довольно толстых «канатов» и лент серебристо-черного цвета. Некоторые из лент были полупрозрачны и не привязаны к подложке. Самые длинные «канаты» имели длину 3–4 см и диаметр 0.1 мм, а ленты достигали в ширину нескольких миллиметров. Каждый «канат» и лента состояли из нескольких тысяч нечетко ориентированных нитей, в которых находились сростки хорошо ориентированных плотноупакованных однослойных НТ. Диаметр сростков составлял от нескольких нанометров до 40 нм, средний диаметр НТ — 1.7 нм. Было замечено, что сростки образуются в реакционной зоне, выносятся из нее газовым потоком и уже вне зоны слипаются, формируя «канаты» или ленты.

Пиролиз ферроцена и его смесей с C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> был изучен в работе<sup>166</sup>.

## 3. Разложение CO

С точки зрения термодинамики реакция термического разложения CO (диспропорционирование на CO<sub>2</sub> и углерод) резко

отличается от процессов пиролиза углеводородов: равновесный выход углерода при атмосферном давлении приближается к количественному в области низких температур (300–750 K), а с ростом температуры и понижением давления падает. Выход углерода при пиролизе C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, наоборот, растет с повышением температуры и понижением давления, приближаясь к количественному при 1250–1500 K.

Казалось бы, в этом отношении монооксид углерода является менее удобным исходным реагентом для синтеза НТ. Однако нагреть углеводороды до температур выше 800–900°C (перед контактом с катализатором) по кинетическим причинам труднее, чем CO; и в этом отношении последний имеет некоторые преимущества.

Первая работа<sup>167</sup> по каталитическому разложению CO с получением НТ была выполнена в 1995 г., т.е. гораздо позже синтеза НТ другими способами. Разложение газовой смеси CO с CO<sub>2</sub> (20% CO) проводили при 500°C на катализаторе Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вокруг частицы Ni образовывалась графитизированная оболочка, из которой росли НТ. Введение в газовую смесь водорода сильно изменяло морфологию осадка.

При давлении несколько выше атмосферного и 1200°C осуществлено термическое разложение чистого CO на Ni–Co-катализаторе, нанесенном на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>168</sup> При этом были получены однослойные НТ.

Большим достижением явился синтез активного молибденового катализатора, используемого для синтеза НТ из CO. Его получали пропиткой оксида алюминия раствором бис(ацетилацетонато)диоксомолибдена в метаноле с последующим нагреванием до 200°C. Диаметр образующихся на этом катализаторе НТ составлял 1–5 нм. На концах многих из них были обнаружены частицы катализатора размером в несколько нанометров, что дало основание предложить механизм роста, названный механизмом «ермолки». Согласно этому механизму, частица катализатора способствует дегидрогенизации молекул углеводорода, попадающих на нее из газовой фазы. Углерод диффундирует к открытому концу НТ (где находится частица катализатора) по поверхности или в объеме катализатора и встраивается в структуру НТ. Покрытие из хемосорбированных атомов углерода на поверхности частицы катализатора и называется «ермолкой». Оно предотвращает образование висячих связей. В работе<sup>168</sup> приведены микрофотографии однослойных НТ с частицами катализатора на открытом конце, размер которых совпадает с диаметром НТ.

Такой механизм в некоторой степени соответствует описанному в работах<sup>163,164</sup> за исключением стадии дегидрогенизации. Доводы в пользу образования по такому механизму многослойных НТ не вполне убедительны. Логично также ожидать, что если механизм процесса включает стадии диффузии углерода, то важное значение имеет скорость газового потока вблизи частиц катализатора или растущей НТ. Однако влияние скорости газового потока в работе<sup>168</sup> не изучалось.

В качестве катализаторов разложения CO с положительным результатом были испытаны также системы Ni–MgO,<sup>146,169</sup> Co–MgO (см.<sup>170</sup>) и Ni–AlPO<sub>4</sub>.<sup>169</sup> Из CO удалось синтезировать не только многослойные,<sup>147</sup> но и однослойные НТ, не содержащие на внешней поверхности налета аморфного углерода.

Ни один из предложенных механизмов<sup>171</sup> не позволяет объяснить влияния природы исходного газа на морфологию НТ и других структур.

## 4. Получение нанотрубок, содержащих B–C–N, C–N и B–N

Выше уже упоминалось о каталитическом пиролизе триазина с образованием азотсодержащих НТ.<sup>160</sup> Пиролиз CH<sub>3</sub>CN·BCl<sub>3</sub> при 900–1000°C над порошком Co позволил получить

волокна и НТ состава  $V_xC_yN_z$  с различной морфологией.<sup>172</sup> С использованием Со-катализатора из пиридина были получены НТ состава  $C_{38}N$ , заметно отличающиеся по своим свойствам от углеродных НТ, а из аддукта  $(CH_3)_3N \cdot BH_3$  удалось синтезировать НТ состава  $BC_{28}N$ .<sup>173</sup> Все полученные НТ были многослойными. Поскольку при пиролизе аддукта  $NH_3 \cdot BH_3$  выход НТ оказался очень низким, было предположено, что покрытие частиц металла графитом является необходимым начальным этапом образования НТ, содержащих В и N.

Для определенных выводов о механизме процессов пока недостаточно данных, хотя форма некоторых НТ позволила говорить о необычном явлении периодического «перемещения» расположенных внутри НТ частиц катализатора вдоль оси НТ.<sup>172</sup> Ранее такой механизм был описан для чисто углеродных НТ с бамбуковидной структурой.<sup>174</sup>

## VI. Выращивание нанотрубок разложением карбидов металлов

При проведении дугового синтеза было замечено, что частицы катализаторов (карбиды) сначала покрываются оболочкой из нескольких графитизированных слоев, которые служат источником роста НТ.<sup>175</sup> Механизм образования таких форм (которые получили название «морской еж») состоит в образовании пересыщенных растворов углерода в металле или карбиде, последующем выделении углерода из этих растворов и «корневом» росте НТ. «Морские ежи» образовывались на частицах  $YC_2$ ,<sup>71,175</sup>  $LaC_2$ ,<sup>176</sup>  $GdC_2$ ,<sup>177</sup>  $Ni_3C$ ,<sup>178</sup>  $TiC$ <sup>179</sup> и других карбидов.

Нагревание карбонитрида кремния в статической атмосфере  $N_2$  при  $1400^\circ C$  и в токе  $N_2$  при  $1850^\circ C$  привело к образованию многослойных НТ диаметром 10–25 нм и длиной до 1 мкм.<sup>180</sup> Почти одновременно появилось сообщение о лазерной абляции  $\alpha$ -SiC (см.<sup>181</sup>), в ходе которой кремний возгонялся и на его поверхности образовывались НТ. Вскоре процесс еще более упростили и вместо лазера стали использовать резистивное нагревание порошкообразного<sup>182</sup> или монокристаллического<sup>183</sup> карбида кремния. Нагревание в вакууме при  $1600$ – $1700^\circ C$  порошкообразного карбида кремния позволило получить за 10–15 мин НТ на относительно большой площади. Эти НТ росли перпендикулярно внешней поверхности порошка и были значительно короче полученных дуговым методом, но длиннее синтезированных лазерной абляцией SiC. Еще более однородные НТ («лес») удалось получить при  $1700^\circ C$  и давлении  $1.3 \cdot 10^{-2}$  Па на пластинке размером  $3 \times 5 \times 0.34$  мм: за 30 мин они достигли длины 0.15 мкм и отличались весьма правильной взаимной ориентацией. Вероятно, этот способ — самый простой путь получения катодов полевых эмиттеров электронов.

Небольшие количества НТ образовывались в Fe–Ni- и Fe–Ni–Со-сплавах, содержащих углерод,<sup>184,185</sup> а также в твердых растворах сложного состава, включающих  $Fe_3C$ .<sup>186</sup> Возможно, в ходе дальнейших исследований будут найдены условия получения таким способом композитов, содержащих НТ и обладающих особыми свойствами.

## VII. Прочие методы

### 1. Синтез в пламени

Сжигание углеводородов в кислороде используют для синтеза алмазов (см., например, работу<sup>187</sup>) и фуллеренов.<sup>188</sup> Таким же путем можно получать и НТ.<sup>189</sup> Интересно, что отношение C:O, составлявшее при горении  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  и  $C_6H_6$  соответственно 1.06, 1.07 и 0.86–1.00, было близким к оптимальному при получении алмаза. Правда, эти процессы проводили в разных условиях: при синтезе алмаза внутренний конус пламени направляли на подложку, охлаждаемую

до определенной температуры, а для получения НТ применяли катализаторы.

Данных по синтезу НТ в пламени пока слишком мало, чтобы можно было провести их анализ, подобно тому, как это было сделано в случае алмазов (см., например,<sup>190,191</sup>). Возможно, что для синтеза НТ, также как и для синтеза алмазов, могут быть использованы любые соединения углерода вне зависимости от того, какие другие химические элементы (галогены, сера, азот, фосфор, кремний, бор и др.) содержатся в этих соединениях.

### 2. Электролиз расплавленных солей

Синтез НТ может быть проведен и без участия газовой фазы — в расплаве ионных солей. Электролиз расплавленного LiCl при температурах выше  $600^\circ C$  в электролизере с угольными анодом и катодом вызывает сильную эрозию катода и появление в расплаве шлама, который после охлаждения расплава можно отмыть водой и толуолом.<sup>192</sup> Среди сфероидальных и полиэдрических частиц в этом шламе были обнаружены и многослойные (2–10 слоев) НТ диаметром 2–10 нм. Плотность тока сильно влияет на выход НТ. Заметное влияние на выход и качество НТ оказывают также температура расплава и природа используемых солей (LiCl, NaCl или KCl).<sup>193</sup> Электролиз нельзя вести долго, поскольку шлам может замыкать электроды.

Электролиз расплава LiCl–SnCl<sub>2</sub> позволил получить НТ, заполненные  $\beta$ -Sn, т.е. нанопроволоку.<sup>85</sup>

### 3. Хлорирование карбидов и другие методы

Согласно сообщению<sup>194</sup>, еще в 1960-х годах при хлорировании SiC и TaC при  $800$ – $850^\circ C$  были получены многослойные НТ, электронная микрофотография которых была опубликована в 1978 г. в книге<sup>195</sup>. Предполагают, что источником НТ был кокс, который получали с помощью графитового электронагревателя (его температура составляла не менее  $2500^\circ C$ ) и затем использовали для синтеза карбидов.

Существуют и другие методы синтеза НТ, например пиролиз порошкообразного полимера, получаемого полимеризацией шавелевой кислоты и этиленгликоля,<sup>26</sup> или взаимодействие при  $50^\circ C$  металлического Cs с нанопористым углеродом, полученным из смеси полифурфуролового спирта и полиэтиленгликоля.<sup>196</sup>

Метод синтеза НТ, аналогичный описанному в работе<sup>148</sup>, был предложен авторами работы<sup>197</sup>. Они получали НТ в микроволновом разряде в установке для плазменного синтеза алмазных покрытий из смеси  $CH_4$  (2%) и  $H_2$  (98%) при давлении 0.4 кПа, предварительно нанеся на подложку островки Ni или Fe и лишь слегка повысив температуру подложки по сравнению с оптимальной для синтеза алмаза (до  $900$ – $1000^\circ C$ ). Осадок имел структуру «спагетти» и состоял из переплетенных между собой, но прочно прикрепленных к подложке НТ диаметром 20–60 нм и длиной до 100 мкм. Частицы катализатора во время синтеза оставались у «корней» НТ.

Тем же авторам удалось провести синтез НТ с использованием «классической» установки для химического осаждения алмазов из газовой фазы — реактора с горячей нитью. Поскольку установки, подобные использованным в работе<sup>197</sup>, широко применяются в десятках лабораторий многих стран и не требуют переделки при переходе на получение НТ, можно ожидать дальнейшего развития этих методов синтеза НТ.

Недавно описано получение НТ нагреванием сажи с бором при  $2200^\circ C$ , а также детонацией 2,4,6-триазидотриазина.<sup>198</sup> Последний метод (взрывной синтез) интересен тем, что позволяет получать (правда, с очень низким выходом) НТ с рекордно большим внутренним диаметром — 80–120 нм.

## VIII. Очистка и раскрытие нанотрубок

Для проведения детальных исследований свойств НТ и для ряда практических применений необходимо иметь индивидуальные, однородные, не содержащие примесей НТ с открытыми концами. Однако обычно их выделяют в виде сростков, состоящих из НТ разной длины, закрытых с одного конца «шапочками» и загрязненных примесями. Поэтому приемы очистки и раскрытия НТ столь же важны, как и способы их синтеза.

В отличие от фуллеренов, ни индивидуальные НТ, ни тем более их сростки не растворяются ни в одном растворителе, что осложняет проблему их очистки. Тем не менее предложено несколько приемов, позволяющих с большим или меньшим успехом осуществлять такую очистку. Их основой могут служить следующие особенности НТ.

Типичные примеси к НТ (фуллерены, полиэдрические графитизированные частицы, аморфный углерод) обладают большей, чем НТ, реакционной способностью, а некоторые из них (например, фуллерены) растворяются в органических растворителях. Участки НТ с повышенной плотностью дефектов также проявляют более высокую реакционную способность по сравнению с бездефектными НТ. Это относится прежде всего к «шапочкам» на концах НТ, которые помимо шестичленных содержат еще и пятичленные углеродные циклы. Атомы углерода здесь более активны. Подобными свойствами обладают и участки перегибов на боковых поверхностях изогнутых НТ, поскольку перегибы невозможны без внедрения тех же пятичленных (положительная кривизна) или семичленных (отрицательная кривизна) углеродных циклов в сетку, состоящую из обычных шестичленных циклов. Наконец, повышенной реакционной способностью обладают атомы краевых дислокаций НТ (структура «рулона» или «папье-маше»), где сосредоточены висячие связи, а также дефекты, возникающие при замещении атомов углерода атомами других элементов.

Многослойные НТ, которые обычно более дефектны, чем однослойные, проявляют более высокую, а отожженные при высоких температурах (отжиг способствует устранению дефектов) — меньшую реакционную способность. Нанотрубки, заполненные металлами или карбидами, и пустые НТ различаются по плотности.

Способы очистки нанотрубок можно разделить на три группы: химические, физико-химические и механические.

### 1. Химические способы

Самый простой способ раскрытия НТ — селективное окисление «шапочек», которое может быть осуществлено с помощью газов, расплавов и водных растворов.

В качестве газообразных окислителей применяют  $O_2$  (см.<sup>62</sup>), воздух,<sup>199</sup>  $CO_2$  (см.<sup>200</sup>) и кислородную плазму.<sup>201</sup> Максимальная скорость окисления воздухом достигается у  $C_{60}$  при 420°C, у графита — при 645°C, у НТ и наночастиц — при 695°C.<sup>199</sup> Наиболее эффективно  $O_2$  и воздух действуют при 650–750°C.

Уже при 550°C поток газа, содержащего 1%  $O_2$ , вызывает разупорядочение внешних слоев НТ и появление на их поверхности ямок диаметром 2–10 нм, в результате чего тонкие НТ раздуваются.<sup>202</sup> При 750°C легко протекает газификация в местах, где имеются трещины, дефекты и деформации.

После раскрытия НТ их окисление замедляется, тогда как окисление наночастиц продолжается до их полного удаления.<sup>203</sup> Правда, для полного удаления наночастиц требуется окислить более 99% исходного материала, а уже при 95%-ном окислении в образце остается всего 10–20% исходных НТ. Это вызвано тем, что окислению подвергаются не только «шапочки», но и боковые стенки НТ, при этом

многослойные НТ утоньшаются, а некоторые из них газифицируются полностью.

Для очистки многослойных НТ на воздухе можно использовать нагревание ИК-излучением.<sup>204</sup> В частности, таким способом из продуктов дугового синтеза в токе  $H_2$  была получена губчатая масса, состоящая из многослойных НТ толщиной 0.1 мм и площадью ~10 мм<sup>2</sup>. Иногда оказывается достаточным простое нагревание на воздухе при 500–600°C в течение 30 мин.<sup>205</sup>

Очистка может быть проведена в водородной плазме.<sup>201</sup> На практике, однако, для очистки многослойных НТ от аморфного углерода применяют обработку в смеси  $H_2-N_2$  при 900°C.<sup>137</sup>

Метод окисления в расплавах<sup>59, 61</sup> не получил развития.

Для однослойных НТ наибольшее значение, по-видимому, имеет окисление в водных растворах. Чаще всего при этом используют кипячение с обратным холодильником в концентрированной (60–70%)  $HNO_3$ .<sup>109, 203, 206–208</sup> Продукты каталитического синтеза одновременно очищаются от неизбежных примесей металлов. Убыль массы полученного дуговым методом материала после 4.5 ч кипячения составила менее 2%, при этом открытыми оказались 80% НТ.<sup>206</sup> Кипячение 10 г исходного материала, полученного лазерным методом, в 1 л 2–3 М раствора  $HNO_3$  в течение 45 ч привело к 70%-ной потере массы.<sup>108</sup>

Помимо обработки азотной кислотой или после нее НТ обрабатывают смесями  $HNO_3$  с  $H_2SO_4$  и  $H_2SO_4$  с  $H_2O_2$  (см.<sup>103</sup>). В ряде случаев вместо  $HNO_3$  применяют  $H_3IO_5$  и  $HClO_4$  (см.<sup>209</sup>) или растворы на основе концентрированной  $HCl$ .<sup>210</sup> В качестве окислителей были опробованы также  $H_2O_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ , растворы хлоридов  $Ru$  и  $Os$  в  $NaIO_3$  и т.д. Некоторые из окислителей (кислые растворы  $H_2O_2$  и  $K_2Cr_2O_7$ ) оказались значительно менее селективными и эффективными, чем  $HNO_3$ , другие (растворы  $KMnO_4$ , содержащие  $MnO_2$  или  $CrO_3$ ) проявляли среднюю активность, а третьи (растворы хлоридов  $Ru$  и  $Os$  в растворе  $NaIO_3$ ) обладали очень высокой активностью и обеспечивали раскрытие при 100°C до 80–90% НТ.<sup>211, 212</sup>

Окисление в растворах может сочетаться с заполнением НТ (для этого в раствор вводят растворимую соль металла<sup>206, 210</sup>), а также с хемосорбцией металлов на их поверхности.<sup>213</sup> Хемосорбция обусловлена тем, что при кислотной обработке НТ их поверхность покрывается кислотными группами  $COOH$ , которые и взаимодействуют с ионами металлов. Наблюдалась четкая корреляция между количеством поглощенных ионов  $Pd^{2+}$  и концентрацией кислотных групп на закрытых или открытых НТ.<sup>213</sup> Особенно высокая плотность кислотных групп достигается при использовании смеси  $H_2SO_4$  с  $HNO_3$ , причем эти группы способствуют осаждению на поверхности НТ тонкодисперсных кластеров металлов (см., например,<sup>214</sup>). Краткий обзор данных по смачиванию, заполнению и покрытию НТ содержится в публикации<sup>215</sup>.

Удаление примесных частиц может быть осуществлено с помощью органических растворителей — толуола, сероуглерода и других, а удаление частиц металлов — с помощью кислот.

В области очистки НТ новаторской можно считать работу<sup>216</sup> по химической модификации НТ путем прививки дихлоркарбена по двойной связи к графеновой стенке. Вслед за этим была выполнена работа<sup>217</sup> по получению растворимых НТ. Авторы на место карбоксильных групп на концах разрезанных однослойных НТ путем обработки их тионилхлоридом (70°C, 24 ч) и затем октадециламидом (90–100°C, 96 ч) присоединили длинноцепочечный амид. Полученный продукт оказался хорошо растворимым в хлороформе, дихлорметане, ароматических производных и  $CS_2$ . Эти работы открывают новые перспективы для создания более простых способов очистки и разделения НТ, их изучения, описания и применения.<sup>218</sup>

## 2. Физико-химические и механические способы

В последнее время для очистки НТ предложено использовать ряд физико-химических и механических приемов, которые очень кратко описаны ниже. К физико-химическим методам относится хроматография. С помощью этого метода была осуществлена очистка как многослойных,<sup>219</sup> так и однослойных НТ.<sup>220</sup> Исходные НТ диспергируют в водных средах, стабилизируют дисперсии с помощью ПАВ и после разделения на фракции в колонке со стеклянной насадкой, имеющей поры со средним диаметром 300 нм, центрифугированием осаждают НТ из отдельных фракций. При этом удается не только освободиться от примесей, но и разделить НТ разной длины.

«Разрезание» НТ на частицы длиной по 100–300 нм описано в работе<sup>221</sup>.

Основы электрофоретического способа очистки НТ (сuspension в изопропиловом спирте) изложены в работе<sup>222</sup>.

Известны различные варианты механических методов очистки НТ — обработка ультразвуком (УЗ), микрофильтрация и центрифугирование.<sup>103, 199, 206–208, 223–225</sup> Многие из них являются трудоемкими, включают большое число стадий или применяются только в сочетании с химическими методами. Под действием УЗ возрастает плотность дефектов, особенно у многослойных НТ. Способность индивидуальных НТ образовывать сростки («канаты») проявляется не только при синтезе, но и при очистке: в ряде случаев очищенный материал содержит сростки большего диаметра, чем исходный. При некоторых режимах УЗ-обработки в кислотах сростки НТ принимают форму колец диаметром 0.25–0.55 мкм.<sup>226</sup>

Конкретные примеры комбинированных схем очистки однослойных НТ приведены в работах<sup>103, 208</sup>.

## IX. Заключение

Методы синтеза НТ, судя по обзорам<sup>3,7</sup>, не столь многочисленны, как методы синтеза фуллеренов. Тем не менее их основной круг уже определился и вопрос состоит в том, какие из них наиболее пригодны для получения НТ в больших количествах.

Сравнение разных методов может быть проведено в известной степени условно, поскольку в большинстве случаев необходимые характеристики представлены неполно или вообще отсутствуют. Прежде всего следует отделить методы, требующие использования вакуума или повышенных давлений, от методов синтеза при обычном давлении. Первые из них менее производительны. Испарение графита электронным или ионным пучком, а также применение алмазных наковален тоже накладывает определенные ограничения на производительность. Целесообразно также выделить в отдельную группу методы, которые трудно сделать непрерывными, например электролиз или взрывной синтез.

Многие авторы сходятся во мнении, что наиболее распространенные дуговой и лазерный методы применимы лишь в лабораторных масштабах, а в промышленном масштабе основным должен стать пиролитический метод.<sup>131, 156, 165, 227</sup> Этот метод во многих отношениях аналогичен давно применяемому пиролитическому методу производства углеродных волокон в присутствии и в отсутствие катализаторов. Он позволяет использовать сравнительно простое оборудование. Именно пиролитическим методом были получены самые длинные на сегодняшний день нитевидные сростки НТ и макроскопические ленты («маты») из перепутанных НТ.<sup>165</sup>

Преимущества пиролитического способа особенно ярко проявляются при получении упорядоченных структур из НТ путем их осаждения на гладкой подложке с нанесенным катализатором или на пористой матрице. Ни дуговым, ни лазерным способом такие структуры получить нельзя. Разра-

ботаны механические приемы, позволяющие укладывать НТ любого происхождения параллельно друг другу (например, диспергирование в матрице, изготовленной из полимерной смолы, и последующее отделение тонких срезов композита<sup>228</sup> или микрофильтрация взвеси в этаноле через особые керамические фильтры с последующим переносом на поверхность пластика<sup>229</sup>). Однако все они несравненно более сложны, не столь изящны и не могут в полной мере конкурировать с каталитическим пиролизом.

Упорядоченные структуры из НТ, полученных пиролитическим способом, как нельзя лучше подходят для матричного синтеза — нанесения на их поверхность металлов, например Ni или Co,<sup>142, 230, 231</sup> для осаждения оксидов,<sup>63</sup> карбидов,<sup>232–235</sup> нитрида галлия,<sup>236</sup> для получения катализаторов, сорбентов, мембран электрохимических источников тока,<sup>152</sup> полевых эмиттеров и искусственных мускулов (актюаторов).

Перспективны также варианты пиролиза углеводородов в пламени<sup>188</sup> и в плазме,<sup>196</sup> поскольку оба эти способа просты и могут быть реализованы в непрерывном режиме. С помощью плазменных установок уже получают алмазные покрытия в промышленных масштабах, и главным (а возможно, и единственным) условием их использования для синтеза НТ является наличие на подложке соответствующего катализатора.

Не исключено, однако, что предназначенные для определенных целей НТ будут получать и иными, пока еще не прошедшими проверку способами, например в плазмоструйных установках. В то же время трудно ожидать, что в России для получения НТ будут использоваться солнечные концентраторы энергии, так как интенсивность солнечного излучения на территории России невелика, а по уровню состояния разработок этот метод не опережает другие способы нагревания.<sup>237</sup>

Исследования углеродных НТ вызвали интерес к получению нанотрубок, состоящих из других неорганических соединений. Трубчатую структуру может иметь довольно большое число неорганических соединений различных классов.<sup>238</sup> Работы по синтезу НТ из  $BC_x$ , BN,  $BC_xN_y$  и  $CN_x$  находятся в начальной стадии, однако можно полагать, что и в этом случае пиролитические методы окажутся наиболее удобными.

Проблема синтеза НТ с одинаковой геометрией, возможно, будет решена путем, предложенным Смолли: отбором однородных затравочных НТ и их наращиванием методом пиролиза углеводородов (<http://www.dtic.mil/dusdst/agenda/agenda31999.html>).

Одной из сложных синтетических задач будет массовое получение НТ с воспроизводимыми гетеропереходами (перемена диаметра, хиральности или химического состава), что, как полагают некоторые энтузиасты, станет основой для зарождающейся наноэлектроники. Огромных усилий потребует также создание наномеханических устройств, в которых НТ, можно ожидать, станут важными и многочисленными деталями.

\* \* \*

За время подготовки рукописи к печати появились (или стали доступными) новые журнальные публикации и сообщения в сети Интернет, посвященные синтезу углеродных НТ.

Так, описан механизм образования углеродных НТ, нанопроволок и наночастиц в электрической дуге, горящей в атмосфере водорода. Подтверждено участие в синтезе НТ полициклических ароматических углеводородов. Обнаружена прямая зависимость между способностью  $H_2$  удалять графены из анода и выходом НТ.<sup>239</sup>

Найдено, что только три платиновых металла — Rh, Pd и Pt — способны образованию в электрической дуге однослойных НТ, а их смеси (Ru–Pd, Rh–Pd, Ru–Rh, Ru–Pt и Pd–Pt) обладают низкой или нулевой активностью, и лишь смесь Rh–Pt (состава 1 : 1 или 5 : 2) проявляет активность в

этом процессе.<sup>240</sup> При давлении гелия 78 кПа на катализаторе Rh–Pt образовывались НТ примерно одинакового диаметра ( $1.28 \pm 0.07$  нм). Понижение давления гелия в 10–12 раз приводило к росту нанотрубок разного диаметра (0.7–1.3 нм).

Разработан принципиально новый метод синтеза НТ в установке с пульсирующей дугой.<sup>241</sup> Наибольший выход НТ достигался в токе Ag или Kг при температурах  $> 1000^\circ\text{C}$  и длительности импульсов  $> 1$  мкс.

Интересные результаты по выращиванию НТ электроодуговым методом были получены в работе<sup>242</sup>, где использовались анод диаметром 6 мм и катод в виде диска диаметром 30 мм и толщиной 10 мм. Оба электрода интенсивно охлаждались водой, а электролиз вели в самоподдерживающемся режиме (межэлектродное расстояние — 3–4 мм, напряжение — 20 В, сила тока — 55–65 А, давление гелия — 67 кПа). На катоде образовывался осадок на площади, диаметр которой был близок к диаметру анода. Морфология этого осадка сильно отличалась от обычной. Под тонкой твердой оболочкой находился слой хаотично переплетенных слабо искривленных НТ (диаметр — 10–40 нм, длина  $> 30$  мкм), оси которых имели случайную ориентацию. Такие НТ не имели дефектов, не содержали примесей аморфного углерода и очищались от примесей наночастиц простым выдерживанием на воздухе ( $850^\circ\text{C}$ , 1 ч). Предполагают, что большую роль в столь резком изменении морфологии и свойств продуктов дугового синтеза играет интенсивное охлаждение электродов и газов возле катода, а также большое межэлектродное расстояние, влияющее на режим прохождения тока.

В работах<sup>243, 244</sup> проведено детальное исследование некоторых параметров лазерно-термического синтеза НТ. В частности, установлено, что количество испаряемого из мишени углерода определяется интенсивностью лазерного излучения, а ход химической реакции образования НТ — температурой в печи. На скорость испарения катализаторов (Ni и Co) влияют оба параметра. Интенсивность лазерного излучения слабо сказывается на диаметре НТ, тогда как снижение температуры печи ведет к его уменьшению.<sup>243</sup> Увеличение интервалов между одиночными лазерными импульсами от 0.1 до 120 с почти не влияет на структуру однослойных НТ, но снижает выход паутинообразного продукта.<sup>244</sup> В то же время теоретически установлено,<sup>245</sup> что использование коротких импульсов (пикосекунды вместо наносекунд) при их более высокой частоте (десятки мегагерц) позволяет приблизиться к квазинепрерывным условиям синтеза НТ.

В работе<sup>246</sup> было показано, что лазерный синтез НТ в присутствии Ni и Co может быть проведен и в токе  $\text{N}_2$ .

Принципиально новым является применение для синтеза НТ непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера без дополнительного повышения температуры мишени с помощью печи.<sup>247</sup> В этой работе использовали вертикальную установку с вращающейся и перемещающейся вдоль своей оси мишенью (стержень диаметром 6 мм) из смеси графита с катализатором. Вокруг лазерного пятна образовывалась горячая зона диаметром  $\sim 1$  см, что способствовало локальному нагреванию газового потока и предотвращало излишне быстрое охлаждение плазмы. Синтез проводили в токе Ag. При мощности излучения 250 Вт и диаметре лазерного пятна  $\sim 1$  мм скорость испарения достигала  $200 \text{ мг} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Выход однослойных НТ при использовании катализаторов Ni–Y или Ni–Co составлял  $\sim 20\%$  от количества испаренного материала.

Французские исследователи успешно испытали для синтеза НТ прототип солнечного концентратора мощностью 1000 кВт (<http://www.uiuc.edu/cnrs/Cnrspresse/en352a3.htm>).

Изучено образование НТ при облучении графита ионами  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Kr}^+$  и  $\text{Xe}^+$  высокой энергии.<sup>248</sup>

Значительное число публикаций 1998–1999 гг. посвящено пиролизическому синтезу НТ. Так, рассмотрено влияние подложки на каталитический пиролиз  $\text{C}_2\text{H}_2$  в присутствии

Co или Fe.<sup>249</sup> Изучено влияние природы катализатора ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CoO, NiO или их смеси) и носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$  с удельной поверхностью соответственно 100 и  $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) на образование однослойных НТ при пиролизе чистого  $\text{CH}_4$ .<sup>250</sup> На основании того, что концы растущих НТ не содержат частиц катализатора, авторы<sup>250</sup> делают вывод о протекании процесса по механизму «корневого роста». Наибольший выход индивидуальных НТ был достигнут при использовании катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В работах<sup>251, 252</sup> изучен пиролиз металлоценов и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в смеси с  $\text{C}_2\text{H}_2$  или  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Показано, что содержание примесей аморфного углерода можно снизить, введя в газовую фазу  $\text{H}_2$ .

Проведение пиролиза  $\text{C}_2\text{H}_2$  с помощью горячей нити накаливания в условиях плазменного активирования процесса позволило снизить температуру подложки до  $650^\circ\text{C}$ .<sup>253, 254</sup> Новинкой явилось и использование добавок  $\text{NH}_3$ , который, как было установлено, играет роль катализатора. Диаметр получаемых НТ определялся толщиной предварительно напыленной на стекло пленки Ni и менялся от 20 до 100 нм. Скорость роста в несколько раз превышала достигнутую ранее (см., например, работу<sup>133</sup>) и составляла  $120 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

В работе<sup>255</sup> впервые осуществлен пиролиз паров нафталина в условиях «анодной полевой активации» с добавками паров  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . При напряжении 4–6 кВ, температуре анода  $1100$ – $1200^\circ\text{C}$  и давлении паров  $\sim 8$  Па удалось получить углеродные НТ, из внутренней полости которых выходили наностержни Cг. Эти стержни по всей длине (до 0.5 мкм) имели строго одинаковый диаметр ( $\sim 10$  нм). Попытки провести аналогичный процесс с использованием  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  или  $\text{W}(\text{CO})_6$  оказались безуспешными.

Еще одна разновидность пиролизического синтеза НТ — двухстадийное нагревание в вакууме сначала при  $350$ – $450^\circ\text{C}$ , а затем при  $500$ – $800^\circ\text{C}$  трипропиламина, введенного в каналы структуры монокристаллов  $\text{AlPO}_4$ -5.<sup>256</sup> Получаемые НТ имели одинаковые диаметр и длину, но оказались неустойчивыми к действию HCl.

Из смеси  $\text{C}_2\text{H}_2$ – $\text{N}_2$  в микроволновой плазме при смещении потенциала на графитовой подложке удалось получить НТ, состоящие из нового перспективного материала — нитрида углерода.<sup>257</sup> Своеобразный метод синтеза B,N-содержащих НТ основан на замещении атомов C углеродных НТ на атомы B и N при взаимодействии НТ с парами  $\text{B}_2\text{O}_3$ , разбавленными  $\text{N}_2$ .<sup>258</sup> В работе<sup>259</sup> описано получение многослойных НТ, заполненных расплавленным  $\text{UCl}_4$  и его смесями с KCl.

Описан метод очистки НТ (полученных пиролизом  $\text{C}_2\text{H}_2$  над Co, введенным в цеолит NaY) путем растворения примесей во фтористоводородной кислоте с последующим окислением НТ раствором  $\text{KMnO}_4$  или воздухом.<sup>260</sup>

Весьма обстоятельное исследование<sup>261</sup> посвящено поведению НТ, обработанных смесью концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наличие на поверхности таких НТ кислотных функциональных групп позволяет получать вязкоэластичные гели, а при высушивании — твердый материал и пленки с особой структурой и свойствами. В определенных условиях дисперсии могут быть превращены в материал, напоминающий жидкие кристаллы.

Облучением  $\text{CO}_2$ -лазером в присутствии  $\text{SF}_6$  смесей  $\text{C}_6\text{H}_6$ – $\text{O}_2$  или  $\text{C}_6\text{H}_6$ – $\text{N}_2\text{O}$  синтезированы фуллерены.<sup>262</sup> Можно полагать, что таким путем удастся получить и НТ.

Описано получение пленок Ленгмюра–Блоджетт из матрично-разбавленных однослойных НТ, которые с помощью мицеллоподобных агрегатов были нанесены на различные поверхности.<sup>263</sup> Синтезированы растворимые углеродные НТ, покрытые поли(фенилацетиленом).<sup>264</sup>

Многие из упомянутых выше работ были доложены на конференции по коммерциализации достижений в области крупномасштабного производства углеродных НТ (США, Вашингтон, апрель 1999 г.; <http://www.knowledgefoundation>).

com/carbon.html). Перспективы исследования и использования материалов на основе НТ обсуждались также на конференции Общества исследования материалов (США, Бостон, декабрь 1998 г.), о которой рассказано в кратком обзоре<sup>197</sup>.

Обзор исследований по применению НТ в электронике был сделан Джонсоном на Международной конференции по твердотельным схемам (США, Сан-Франциско, январь 1999 г.; <http://www.eet.com/story/OEG19990217S0045>).

В самое последнее время появилось несколько новых перспективных областей применения НТ. Наибольший отклик вызвало сообщение интернациональной группы ученых о создании из «нанобумаги» прототипа искусственных мускулов — актюаторов, которые действуют при приложении небольшого электрического потенциала<sup>265–268</sup> (см. также M.Fox. *Infoseek News*, May 21, 1999; [http://www.mpg.de/news99/news26\\_99.html](http://www.mpg.de/news99/news26_99.html); <http://www.msnpc.com/news/271534.asp>). Открыт новый путь к созданию на основе НТ элементов электронных приборов (усилителя, переключателя, логического элемента).<sup>269</sup> Показана принципиальная возможность разделения с помощью НТ изотопов,<sup>270</sup> а также применения НТ для нанолитографии.<sup>271</sup> Создан и испытан электрод, выполненный из одиночной НТ.<sup>272, 273</sup>

Следует упомянуть также появившиеся в последнее время обзоры и посвященные НТ номера журналов.<sup>274–282</sup>

## Литература

1. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
2. *Carbon*, **33**, 1011 (1995)
3. J.C.Withers, R.O.Loutfy, T.P.Lowe. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 1 (1997)
4. M.Terrones, W.K.Hsu, H.W.Kroto, D.R.M.Walter. *Top. Curr. Chem.*, **199**, 189 (1999); *Chem. Abstr.*, **130**, 127022 (1999)
5. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)
6. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999)
7. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **167**, 751 (1997)
8. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)
9. W.Krättschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman. *Nature (London)*, **347**, 354 (1990)
10. T.W.Ebbesen, P.M.Ajayan. *Nature (London)*, **358**, 220 (1992)
11. N.Hamada, S.Sawada, A.Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992)
12. R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992)
13. K.Tanaka, K.Okahara, M.Okada, Y.Yamabe. *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 469 (1992)
14. T.W.Ebbesen, H.Hiura, Y.Ochiai, S.Matsui, K.Tanigaki. *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 83 (1993)
15. T.W.Ebbesen. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 235 (1994)
16. T.W.Ebbesen. *Phys. Today*, **49**, 26 (1996)
17. D.T.Colbert, J.Zhang, S.M.McClure, P.Nikolaev, Z.Chen, J.H.Hafner, D.W.Owens, G.Kotula, C.B.Carter, J.H.Weaver, A.G.Rinzler, R.E.Smalley. *Science*, **266**, 1218 (1994)
18. X.K.Wang, X.W.Lin, V.P.Dravid, J.B.Ketterson, R.P.H.Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1881 (1993)
19. Y.Ando, S.Iijima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L107 (1993)
20. S.Q.Feng, D.P.Yu, G.Hu, X.F.Zhang, Z.Zhang. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1887 (1997)
21. S.C.Tsang, P.de Oliveira, J.J.Davis, M.L.H.Green, H.A.O.Hill. *Chem. Phys. Lett.*, **249**, 413 (1996)
22. O.Zhou, R.M.Fleming, D.W.Murphy, C.H.Chen, R.C.Haddon, A.P.Ramirez, S.H.Glarum. *Science*, **263**, 1744 (1994)
23. V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, S.Yoshimura, R.P.H.Chang. *Carbon*, **34**, 1301 (1996)
24. V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, M.Yudasaka, S.Yoshimura, J.-Y.Daic, R.P.H.Chang. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **310**, 159 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 114120 (1998)
25. A.Srivastava, A.K.Srivastava, O.N.Srivastava. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1685 (1998)
26. C.Journet, P.Bernier. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **67**, 1 (1998)
27. M.Buongiorno, C.Brabec, A.Maiti, C.Roland, J.Bernholc. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 313 (1998)
28. J.-C.Charlier, A.De Vita, X.Blase, R.Car. *Science*, **275**, 646 (1997)
29. E.G.Gamaly, T.W.Ebbesen. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 2083 (1995)
30. J.Bernholc, C.Brabec, M.Nardelli, N.Buongiorno, A.Maiti, C.Roland, B.I.Yacobson. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **67**, 39 (1998)
31. P.M.Ajayan, S.Iijima. *Nature (London)*, **358**, 23 (1992)
32. S.Iijima, T.Ichichashi. *Nature (London)*, **363**, 603 (1993)
33. D.S.Bethune, C.H.Kiang, M.S.de Vries, G.Gorman, R.Savoy, J.Vazquez, R.Beyers. *Nature (London)*, **363**, 605 (1993)
34. S.Seraphin, D.Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2087 (1994)
35. S.Seraphin. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 290 (1995)
36. A.Loiseau, H.Pascard. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 246 (1996)
37. C.Journet, W.K.Maser, P.Bernier, A.Loiseau, M.L. de la Chapelle, S.Lefrant, P.Deniard, R.Lee, J.E.Fischer. *Nature (London)*, **388**, 756 (1997)
38. J.M.Lambert, P.M.Ajayan, P.Bernier, J.M.Planeix, V.Brotons, B.Coq, J.Castaing. *Chem. Phys. Lett.*, **226**, 364 (1994)
39. C.-H.Kiang, M.S.Dresselhaus, R.Beyers, D.S.Bethune. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 41 (1996)
40. C.-H.Kiang, W.A.Goddard III, R.Beyers, J.R.Salem, D.S.Bethune. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6612 (1994)
41. C.-H.Kiang, W.A.Goddard III. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2515 (1996)
42. Chin-Hwa Kiang, W.A.Goddard III, R.Beyers, D.S.Bethune. *Carbon*, **33**, 903 (1995)
43. A.Maiti, C.J.Brabec, J.Bernholc. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, R6097 (1997)
44. C.Journet, W.K.Maser, P.Bernier, A.Loiseau, M.L.de la Chapelle, P.Deniard, S.Lefrant, R.Lee, J.E.Fischer. In *Molecular Nanostructure. (Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials)*. World Scientific, Singapore, 1998. P. 386
45. P.Bernier, W.Maser, C.Journet, A.Loiseau, M.L.de la Chapelle, S.Lefrant, R.Lee, J.E.Fischer. *Carbon*, **36**, 675 (1998)
46. M.Terrones, W.K.Hsu, S.Ramos, R.Castillo, H.Terrones. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 787 (1998)
47. H.Lange, A.Huczko, P.Byszewski, E.Mizera, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 174 (1998)
48. Z.Weng-Sieh, K.Cherry, N.G.Chopra, X.Blase, Y.Miyamoto, A.Rubio, M.L.Cohen, S.G.Louie, A.Zettl, R.Gronsky. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 11229 (1995)
49. O.Stephan, P.M.Ajayan, C.Coliex, Ph.Redlich, J.M.Lambert, P.Bernier, P.Lefin. *Science*, **266**, 1683 (1994)
50. N.G.Chopra, R.J.Luyken, K.Cherry, V.H.Crespi, M.L.Cohen, S.G.Louie, A.Zettl. *Science*, **269**, 966 (1995)
51. M.Terrones, W.K.Hsu, H.Terrones, J.P.Zhang, S.Ramos, J.P.Hare, R.Castillo, K.Prassides, A.K.Cheetham, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 568 (1996)
52. A.Loiseau, F.Willaime, N.Demoncey, G.Hug, H.Pascard. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4737 (1996)
53. A.Loiseau, F.Willaime, N.Demoncey, N.Schramchenko, G.Hug, C.Coliex, H.Pascard. *Carbon*, **36**, 743 (1998)
54. Y.Saito, M.Maida, T.Matsumoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 159 (1999)
55. Y.Saito, M.Maida. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1291 (1999)
56. Ph.Redlich, J.Loefler, P.M.Ajayan, J.Bill, F.Aldinger, M.Rühle. *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 465 (1996)
57. Y.Shimizu, Y.Moriyoshi, S.Komatsu, T.Ikegami, T.Ishigaki, T.Sato, Y.Bando. *Thin Solid Films*, **316**, 178 (1998)
58. K.Suenaga, C.Coliex, N.Demoncey, A.Loiseau, H.Pascard, F.Willaime. *Science*, **278**, 635 (1997)
59. P.M.Ajayan, S.Iijima. *Nature (London)*, **361**, 333 (1993)
60. E.Dujardin, T.W.Ebbesen, H.Hiura, K.Tanigaki. *Science*, **265**, 1850 (1994)
61. R.Seshadri, A.Govindaraj, H.Aiyer, R.Sen, G.N.Subbanna, A.R.Raju, C.N.R.Rao. *Curr. Sci.*, **66**, 839 (1994)
62. P.M.Ajayan, T.W.Ebbesen, T.Ichichashi, S.Iijima, K.Tanigaki, H.Hiura. *Nature (London)*, **362**, 522 (1993)
63. P.M.Ajayan, O.Stephan, Ph.Redlich, C.Coliex. *Nature (London)*, **375**, 564 (1995)
64. Y.K.Chen, M.L.H.Green, S.C.Tsang. *Chem. Commun.*, 2489 (1996)
65. D.Ugarte, A.Châtelain, W.A.de Heer. *Science*, **274**, 1897 (1996)
66. D.Ugarte, T.Stoeckli, J.M.Bonard, A.Châtelain, W.A.de Heer. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **67**, 101 (1998)
67. R.D.Johnson, M.S.de Vries, J.R.Salem, D.S.Bethune, C.S.Yannoni. *Nature (London)*, **355**, 239 (1992)



68. R.S.Ruoff, D.C.Lorents, B.Chan, R.Malhotra, S.Subramoney. *Science*, **259**, 346 (1993)
69. M.Tomita, Y.Saito, T.Hayashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L280 (1993)
70. S.Seraphin, D.Zhou, J.Jiao, J.C.Withers, R.Loufty. *Nature (London)*, **362**, 503 (1993)
71. S.Seraphin, D.Zhou, J.Jiao, J.C.Withers, R.Loufty. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2073 (1993)
72. J.M.Cowley, M.Liu. *Micron*, **25**, 53 (1994)
73. S.Subramoney, R.S.Ruoff, D.C.Lorents, B.Chan, R.Malhotra, M.J.Dyer, K.Parvin. *Carbon*, **32**, 507 (1994)
74. M.Liu, J.M.Cowley. *Carbon*, **33**, 225 (1995)
75. M.Liu, J.M.Cowley. *Carbon*, **33**, 749 (1995)
76. P.M.Ajayan, C.Colliex, J.M.Lambert, P.Bernier, L.Barbedette, M.Tencé, O.Stéphan. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1722 (1994)
77. X.Lin, X.K.Wang, V.P.Dravid, R.P.H.Chang, J.B.Ketterson. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 181 (1994)
78. A.A.Setlur, J.M.Lauerhaas, J.Y.Dai, R.P.H.Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 345 (1996)
79. J.Y.Dai, J.M.Lauerhaas, A.A.Setlur, R.P.H.Chang. *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 547 (1996)
80. A.A.Setlur, J.Y.Dai, J.M.Lauerhaas, R.P.H.Chang. *Carbon*, **36**, 721 (1998)
81. Y.Saito. *Carbon*, **33**, 979 (1995)
82. C.Guerret-Piécourt, Y.Le Bouar, A.Loiseau, H.Pascard. *Nature (London)*, **372**, 761 (1994)
83. A.Loiseau. *Fullerene Sci. Techn.*, **4**, 1263 (1996)
84. N.Demoncy, O.Stéphan, N.Brun, C.Colliex, A.Loiseau, H.Pascard. *Eur. Phys. J. B*, **4**, 147 (1998)
85. M.Terrones, W.K.Hsu, A.Schilder, H.Terrones, N.Grobert, J.P.Hare, Y.Q.Zhu, M.Schwoerer, K.Prassides, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **66**, 307 (1998)
86. D.Zhou, S.Seraphin, J.C.Withers. *Chem. Phys. Lett.*, **234**, 233 (1995)
87. L.Zhu, H.Zeng, G.-M.Hao, R.-S.Sheng. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **19**, 350 (1998); *Chem. Abstr.*, **128**, 251992 (1998)
88. H.Zeng, L.Zhu, G.Hao, R.Sheng. *Carbon*, **36**, 259 (1998)
89. Y.Ando. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1342 (1993)
90. X.Zhao, M.Wang, M.Ohkohchi, Y.Ando. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, Pt. 1, 4451 (1996)
91. X.Zhao, M.Wang, M.Ohkohchi, Y.Ando. *Meijo Daigaku Sogo Kenkyusho Kiyo*, **1**, 7 (1996); *Chem. Abstr.*, **129**, 155957 (1998)
92. X.Zhao, M.Ohkohchi, M.Wang, S.Iijima, T.Ichihashi, Y.Ando. *Carbon*, **35**, 775 (1997)
93. X.Zhao, M.Ohkohchi, Y.Ando. *Meijo Daigaku Sogo Kenkyusho Kiyo*, **2**, 11 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 289308 (1998)
94. X.Zhao, Y.Ando. *Meijo Daigaku Sogo Kenkyusho Kiyo*, **3**, 1 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 155959 (1998)
95. X.Zhao, Y.Ando. *Meijo Daigaku Rikogakubu Kenkyu Hokoku*, **38**, 151 (1998); *Chem. Abstr.*, **128**, 272319 (1998)
96. X.K.Wang, X.W.Lin, V.P.Dravid, J.B.Ketterson, R.P.H.Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2430 (1995)
97. H.Yokomichi, M.Matoba, H.Sakima, M.Ichiashi, F.Sakai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, Pt. 1, 6492 (1998)
98. N.S.Koprinarov, M.V.Marinov, G.V.Pchelarov, M.A.Konstantinova. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 1 (1998)
99. J.S.Qin, Y.Zhou, L.N.Wang, S.C.Tsang. *Carbon*, **36**, 465 (1998)
100. T.Guo, P.Nikolaev, A.G.Rinzler, D.Tomanek, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *J. Phys. Chem.*, **99**, 10694 (1995)
101. T.Guo, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49 (1995)
102. C.Bower, S.Suzuki, K.Tanigaki, O.Zhou. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **67**, 47 (1998)
103. A.G.Rinzler, J.Liu, H.Dai, P.Nikolaev, C.B.Huffman, F.J.Rodriguez-Macias, P.J.Boul, A.H.Lu, D.Heymann, D.T.Colbert, R.S.Lee, J.E.Fischer, A.M.Rao, P.C.Eklund, R.E.Smalley. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **67**, 29 (1998)
104. M.Yudasaka, T.Komatsu, T.Ichihashi, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **278**, 102 (1997)
105. M.Yudasaka, T.Komatsu, T.Ichihashi, Y.Achiba, S.Iijima. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4892 (1998)
106. S.Bandow, S.Asaka, Y.Saito, A.M.Rao, L.Grigorian, E.Richter, P.C.Eklund. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3779 (1998)
107. A.Thess, R.Lee, P.Nikolaev, H.Dai, P.Petit, R.Jerme, C.Xu, Y.H.Lee, S.G.Kim, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, G.E.Scruseria, D.Tomanek, J.E.Fischer, R.Smalley. *Science*, **273**, 483 (1996)
108. H.Kataura, A.Kimura, Y.Ohtsuka, S.Suzuki, Y.Maniwa, T.Hanyu, Y.Achiba. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, Pt. 2, L616 (1998)
109. J.Lefebvre, R.Antonov, A.T.Johnson. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **67**, 71 (1998)
110. J.Liu, H.Dai, J.H.Hafner, D.T.Colbert, R.E.Smalley, S.J.Tans, C.Dekker. *Nature (London)*, **385**, 780 (1997)
111. B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi. *Nature (London)*, **396**, 323 (1998)
112. D.Golberg, Y.Bando, M.Eremets, K.Takemura, K.Kurashima, T.Tamiya, H.Ysa. *Chem. Phys. Lett.*, **279**, 191 (1997)
113. D.P.Yu, X.C.Sun, C.S.Lee, I.Bello, S.T.Lee, H.D.Gu, K.M.Leung, G.W.Zhou, Z.F.Dong, Z.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1966 (1998)
114. H.Yusa, M.I.Emerets, D.Golberg, K.Takemura, K.Kurashima, Y.Bando. In *Proceedings of International Conference — AIRAPT-16 and HPCJ-38 — on High Pressure and Technology*. Kyoto, 1997. P. 1057
115. T.Tamiya, Y.Bando, D.Golberg, M.Eremets, K.Takemura, H.Yusa. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **153**, 589 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 175379 (1998)
116. O.A.Louchev. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3522 (1997)
117. Y.Zhang, K.Suenaga, C.Colliex, S.Iijima. *Science*, **281**, 973 (1998)
118. E.Munos, A.M.Benito, L.C.Estepa, J.Fernandez, Y.Maniette, M.T.Martinez, G.F.de la Fuente. *Carbon*, **36**, 525 (1998)
119. T.W.Ebbesen, J.Tabuchi, K.Tanigaki. *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 336 (1992)
120. M.Ge, K.Sattler. *Science*, **260**, 515 (1993)
121. M.Ge, K.Sattler. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1871 (1994)
122. M.Ge, K.Sattler. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2284 (1994)
123. K.Sattler. *Carbon*, **33**, 915 (1995)
124. З.Я.Косаковская, Л.А.Чернозатонский, Е.Ф.Федоров. *Письма в ЖЭТФ*, **56**, 26 (1992)
125. Z.Wang, F.Zhu, W.Wang, M.Ruan. *Phys. Lett. A*, **242**, 261 (1998)
126. C.Collazo-Davila, E.Bengy, C.Leslie, L.D.Marks. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 314 (1998)
127. F.Banhart, M.Zwanger, H.-J.Muhr. *Chem. Phys. Lett.*, **231**, 98 (1994)
128. D.Golberg, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sasaki. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2108 (1998)
129. M.José-Yacamán, M.Miki-Yoshida, L.Rendón, J.G.Santisteban. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 657 (1993)
130. V.Ivanov, J.B.Nagy, P.Lambin, A.Lukas, X.B.Zhang, X.F.Zhang, D.Bernaerts, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx, J.Van Landuyt. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 329 (1994)
131. V.Ivanov, A.Fonseca, J.B.Nagy, A.Lukas, P.Lambin, D.Bernaerts, X.B.Zhang. *Carbon*, **33**, 1727 (1995)
132. K.Hernadi, A.Fonseca, J.B.Nagy, D.Bernaerts, A.A.Lukas. *Carbon*, **34**, 1249 (1996)
133. W.Z.Li, S.S.Xie, L.X.Qian, B.H.Chang, B.S.Zou, W.Y.Zhou, R.A.Zhao, G.Wang. *Science*, **274**, 1701 (1996)
134. Z.W.Pan, S.S.Xie, B.H.Chang, C.Y.Wang, L.Lu, W.Liu, W.Y.Zhou, W.Z.Li, L.X.Qian. *Nature (London)*, **394**, 631 (1998)
135. Z.W.Pan, S.S.Xie, B.H.Chang, L.F.Sun, W.Y.Zhou, G.Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 97 (1999)
136. T.E.Müller, D.G.Reid, W.K.Hsu, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Carbon*, **35**, 951 (1997)
137. A.Fonseca, K.Hernadi, P.Piedogrosso, J.-F.Colomer, K.Mudhopadhyay, R.Dooe, S.Lazarescu, L.P.Biro, Ph.Lambin, P.A.Thiry, D.Bernaerts, J.B.Nagy. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **67**, 11 (1998)
138. W.Li, S.Xie, L.X.Qian, Y.Zhang, W.Lin, B.Chang, W.Zhou, R.Zhao, C.Fu, G.Wang. *Dianzi Xianwei Xuebao*, **17**, 243 (1998)
139. G.L.Hornýák, J.J.Schneider, N.Czap, K.M.Jones, F.S.Hasoon, M.J.Heben. In *The 4th International Conference on Nanostructure Materials "NANO'98"*. (Abstracts of Reports). Stockholm, 1998. P. 84
140. H.Gaucher, R.Pellenq, S.Bonnamy, F.Beguín, V.Nalimova, Y.Grillet. In *Molecular Nanostructure. (Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials)*. World Scientific, Singapore, 1998. P. 395; *Chem. Abstr.*, **129**, 9098 (1998)
141. K.Hernadi, A.Fonseca, P.Piedogrosso, M.Delwaux, J.B.Nagy, D.Bernaerts, J.Riga. *Catal. Lett.*, **48**, 229 (1997)
142. J.Li, M.Moskovits, T.L.Haslett. *Chem. Mater.*, **10**, 1963 (1998)

143. L.P.Biro, J.B.Nagy, Ph.Lambin, S.Lazarescu, A.Fonseca, P.A.Thiry, A.A.Lucas. In *Molecular Nanostructure. (Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials)*. World Scientific, Singapore, 1998. P. 419; *Chem. Abstr.*, **129**, 102458 (1998)
144. D.Bernaerts, X.B.Zhang, X.F.Zhang, S.Amelinckx, G.Van Tendeloo, J.Van Landuyt, V.Ivanov, J.B.Nagy. *Philos. Mag. A*, **71**, 605 (1995)
145. K.Mudhopadhyay, A.Koshio, N.Tanaka, H.Shinohara. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1257 (1998)
146. P.Chen, H.-B.Zhang, G.-D.Lin, Q.Hong, K.-R.Tsai. *Carbon*, **35**, 1495 (1997)
147. P.Chen, H.-B.Zhang, G.-D.Lin, K.-R.Tsai. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **19**, 765 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 197061 (1998)
148. L.C.Qin, D.Zhou, A.R.Krauss, D.M.Gruen. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3437 (1998)
149. J.Kong, H.T.Soh, A.M.Cassell, C.F.Quate, H.Dai. *Nature (London)*, **395**, 878 (1998)
150. R.Baum. *Chem. Eng. News*, **76** (45), 11 (1998)
151. J.M.Mao, L.F.Sun, L.X.Qian, Z.W.Pan, B.H.Chang, W.Y.Zhou, G.Wang, S.S.Xie. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3297 (1998)
152. G.Che, B.B.Lakshmi, C.R.Martin, E.R.Fischer, R.S.Ruoff. *Chem. Mater.*, **10**, 260 (1998)
153. G.Che, B.B.Lakshmi, E.R.Fisher, C.R.Martin. *Nature (London)*, **393**, 346 (1998)
154. L.A.Chernozatonskii, E.F.Kukovitskii, A.L.Musatov, A.B.Ormont, K.R.Izraeliants, S.G.L'vov. *Carbon*, **36**, 713 (1998)
155. N.A.Kiselev, J.Sloan, D.N.Zakharov, E.F.Kukovitskii, J.L.Hutchison, J.Hammer, A.S.Kotosonov. *Carbon*, **36**, 1149 (1998)
156. M.Endo, K.Takeuchi, K.Kobori, K.Takahashi, H.W.Kroto, A.Sarkar. *Carbon*, **33**, 873 (1995)
157. G.Díaz, M.Benaissa, J.Santiesteban, M.José-Yacamán. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 853 (1998)
158. S.Amelinckx, X.B.Zhang, D.Bernaerts, X.F.Zhang, V.Ivanov, J.B.Nagy. *Science*, **265**, 635 (1994)
159. T.Arie, S.Akita, Y.Nakayama. *J. Surf. Anal.*, **4**, 277 (1998)
160. M.Terrones, N.Grobert, J.Olivares, J.P.Zhang, H.Terrones, K.Kondratos, W.K.Hsu, J.P.Hare, P.D.Townsend, K.Prassides, A.K.Cheetham, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Nature (London)*, **388**, 52 (1997)
161. M.Terrones, N.Grobert, J.P.Zhang, H.Terrones, J.Olivares, W.K.Hsu, J.P.Hare, A.K.Cheetham, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 299 (1998)
162. M.José-Yacamán, H.Terrones, L.Rendón, J.M.Domínguez. *Carbon*, **33**, 669 (1995)
163. M.Yudasaka, R.Kikuchi, Y.Ohki, S.Yoshimura, E.Ota. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2477 (1995)
164. M.Yudasaka, R.Kikuchi, Y.Ohki, S.Yoshimura. *Carbon*, **35**, 195 (1997)
165. H.M.Chen, F.Li, X.Sun, S.D.M.Brown, M.A.Pimenta, A.Marucci, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 602 (1998)
166. C.N.R.Rao, R.Sen, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj. *Chem. Commun.*, 1525 (1998)
167. P.E.Nolan, M.J.Schabel, D.C.Lynch, A.H.Cutler. *Carbon*, **33**, 79 (1995)
168. H.Dai, A.G.Rinzler, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996)
169. A.Govindaraj, R.Sen, A.K.Santra, B.V.Nagaraju. *Mater. Res. Bull.*, **33**, 663 (1998)
170. A.A.Khassin, T.M.Yurieva, V.I.Zaikovskii, V.N.Parmon. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **64**, 63 (1998)
171. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College, London, 1998. 258 p.
172. M.Terrones, A.M.Benito, C.Mantega-Diego, W.K.Hsu, O.I.Osman, J.P.Hare, D.G.Reid, H.Terrones, A.K.Cheetham, K.Prassides, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 576 (1996)
173. R.Sen, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, K.R.Harikumar, G.Raina, J.-P.Zhang, A.K.Cheetham, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 671 (1998)
174. Y.Saito, T.Yoshikawa. *J. Cryst. Growth*, **134**, 154 (1993)
175. D.Zhou, S.Seraphin, S.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1593 (1994)
176. Y.Saito, M.Okuda, M.Tomita, T.Hayashi. *Chem. Phys. Lett.*, **236**, 419 (1995)
177. S.Subramoney, R.S.Ruoff, D.C.Lorents, R.Malhotra. *Nature (London)*, **366**, 637 (1993)
178. Y.Saito, M.Okuda, N.Fujimoto, T.Yoshikawa, M.Tomita, T.Hayashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **A**, **33**, Pt. 2, L526 (1994)
179. Y.Saito, T.Matsumoto, K.Nishikubo. *Carbon*, **35**, 1757 (1997)
180. Y.L.Li. *J. Mater. Res.*, **12**, 1678 (1997)
181. M.Kusunoki, M.Rokkaku, T.Suzuki. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2620 (1997)
182. H.Takikawa, R.Miyano, M.Yatsuki, T.Sakakibara. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **A**, **37**, L187 (1998)
183. M.Kusunoki, J.Shibata, M.Rokkaku, T.Hirayama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **A**, **37**, L605 (1998)
184. V.P.Val'chuk, A.B.Ormont, L.A.Chernozatonskii. *Phys. Lett. A*, **200**, 171 (1995)
185. L.A.Chernozatonskii, V.P.Val'chuk, N.A.Kiselev, O.I.Lebedev, A.B.Ormont, D.N.Zakharov. *Carbon*, **35**, 749 (1997)
186. Ch.Laurent, A.Peigney, A.Rousset. *J. Mater. Chem.*, **8**, 1263 (1998)
187. E.V.Grigoryev, V.N.Savenko, D.V.Sheglov, A.V.Matveev, V.A.Cherepanov, A.S.Zolkin, V.A.Kolesov. *Carbon*, **36**, 581 (1998)
188. J.B.Howard, J.T.McKinnon, Y.Makarovsky, A.L.Lafleur, M.E.Johnson. *Nature (London)*, **352**, 139 (1991)
189. J.B.Howard, K.Das Chowdhury, J.B.Vander Sande. *Nature (London)*, **370**, 603 (1994)
190. P.K.Bachmann, D.Leers, H.Lydtin. *Diam. Relat. Mater.*, **1**, 1 (1991)
191. Э.Г.РАКОВ. *Докл. АН*, **349**, 350 (1996)
192. W.K.Hsu, J.P.Hare, M.Terrones, H.W.Kroto, D.R.M.Walton, P.J.F.Harris. *Nature (London)*, **377**, 687 (1995)
193. G.Z.Chen, X.Fan, A.Luget, M.S.P.Shaffer, D.J.Fray, A.H.Windle. *J. Electroanal. Chem.*, **446**, 1 (1998)
194. H.P.Boehm. *Carbon*, **35**, 581 (1997)
195. G.R.Millward, D.A.Jefferson. In *Chemistry and Physics of Carbon. Vol. 14*. (Eds P.L.Walker, P.A.Thrower). Marcell Dekker, New York, 1978.
196. M.G.Stevens, S.Subramoney, H.C.Foley. *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 352 (1998)
197. O.M.Küttel, O.Groening, C.Emmenegger, L.Schlapbach. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2113 (1998)
198. R.Dagani. *Chem. Eng. News*, **77** (2), 31 (1999)
199. L.S.K.Pang, J.D.Saxby, S.P.Chatfield. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6941 (1993)
200. S.C.Tsang, P.J.F.Harris, M.L.H.Green. *Nature (London)*, **362**, 520 (1993)
201. K.Morishita, Y.Takarada, K.Uchida, M.Yumura. *Tanso*, **180**, 245 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 208004 (1998)
202. K.Morishita, T.Takarada. *Carbon*, **35**, 977 (1997)
203. T.W.Ebbesen, P.M.Ajayan, H.Hiura, K.Tanigaki. *Nature (London)*, **367**, 519 (1994)
204. Y.Ando, X.Zhao, M.Okohchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L61 (1998)
205. S.Bandow, S.Asaka, X.Zhao, Y.Ando. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **67**, 23 (1998)
206. S.C.Tsang, Y.K.Chen, P.J.F.Harris, M.L.H.Green. *Nature (London)*, **372**, 159 (1994)
207. E.Dujardin, T.W.Ebbesen, A.Krishnan, M.M.J.Treacy. *Adv. Mater. (Weinheim)*, **10**, 611 (1998)
208. K.B.Shelimov, R.O.Esenaliev, A.G.Rinzler, C.B.Huffman, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 429 (1998)
209. K.Morishita, T.Takarada. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 670, (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 155965 (1998)
210. J.Sloan, J.Hammer, M.Zwiefka-Sibley, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 347 (1998)
211. K.C.Hwang. *Chem. Commun.*, 173 (1995)
212. H.Hiura, T.W.Ebbesen, K.Tanigaki. *Adv. Mater. (Weinheim)*, **7**, 275 (1995)
213. R.M.Lago, S.C.Tsang, K.L.Lu, Y.K.Chen, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 1355 (1995)
214. R.Yu, L.Chen, Q.Liu, J.Lin, K.-L.Tan, S.C.Ng, H.S.O.Chan, G.-Q.Xu, T.S.A.Hor. *Chem. Mater.*, **10**, 718 (1998)
215. T.W.Ebbesen. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 951 (1996)
216. Y.Chen, R.C.Haddon, S.Fang, A.M.Rao, P.C.Eklund, W.H.Lee, E.C.Dickey, E.A.Grulke, J.C.Pendergrass, A.Chavan, B.E.Haley, R.E.Smalley. *J. Mater. Res.*, **13**, 2423 (1998)
217. R.C.Haddon, P.C.Eklund. *Science*, **282**, 95 (1998)

218. S.S.Wong, E.Joselevich, A.T.Wooley, C.L.Cheung, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **394**, 52 (1998)
219. G.S.Duesberg, M.Burghard, J.Muster, G.Philipp, S.Roth. *Chem. Commun.*, 435 (1998)
220. G.S.Duesberg, J.Muster, V.Krstic, M.Burghard, S.Roth. *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, **67**, 117 (1998)
221. J.Liu, A.G.Rinzler, H.Dai, J.H.Hafner, R.K.Bradley, P.J.Boul, A.Lu, T.Iverson, K.Shelimov, C.B.Huffman, F.Rodriguez-Macias, Y.-S.Shon, T.R.Lee, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Science*, **280**, 1253 (1998)
222. K.Yamamoto, S.Akita, Y.Nakayama. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **31** (8), L34 (1998)
223. J.-M.Bonard, J.-P.Salvertat, T.Stora, F.Maier, T.Stockli, L.Forro, W.A.de Heer, A.Châtelain. In *Molecular Nanostructure. (Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials)*. World Scientific, Singapore, 1998. P. 410
224. S.Bandow, A.M.Rao, K.A.Williams, A.Thess, R.E.Smalley, P.C.Ecklund. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8839 (1997)
225. J.-M.Bonard, T.Stora, J.-P.Salvertat, F.Maier, T.Stockli, C.Duschl, L.Forro, W.A.de Heer, A.Châtelain. *Adv. Mater. (Weinheim)*, **9**, 827 (1997)
226. R.Martel, H.R.Shea, P.Avouris. *Nature (London)*, **398**, 299 (1999)
227. C.Niu, E.K.Siche, R.Hoch, D.Moy, H.Tennent. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1480 (1997)
228. P.M.Ajayan, O.Stephan, C.Coliex, D.Trauth. *Science*, **265**, 1212 (1994)
229. W.A.de Heer, W.S.Basca, A.Châtelain, T.Gerfin, R.Humphrey-Baker, L.Forro, D.Ugarte. *Science*, **268**, 845 (1995)
230. Q.Li, S.Fan, C.Sun, W.Liang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L501 (1997)
231. H.Han, S.Fan, Q.Li, C.L.Zhang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1085 (1998)
232. H.Dai, E.W.Wong, Y.Z.Lu, S.Fan, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **375**, 769 (1995)
233. W.Han, S.Fan, W.Liang, B.Gu, D.Yu. *Chem. Phys. Lett.*, **265**, 374 (1997)
234. W.Han, S.Fan, Q.Li, B.Gu, D.Yu. *Wuji Cailiao Xuebao*, **12**, 774 (1997); *Chem. Abstr.*, **129**, 18741 (1998)
235. G.W.Meng, L.D.Zhang. In *The 4th International Conference on Nanostructured Materials "NANO'98". (Abstracts of Reports)*. Stockholm, 1998. P. 88
236. W.Han, S.Fan, Q.Li, Y.Hu. *Science*, **277**, 1287 (1997)
237. D.Laplaze, P.Bernier, W.K.Mazer, G.Flamant, T.Guillard, A.Loiseau. *Carbon*, **36**, 685 (1998)
238. Э.Г.Раков. *Журн. неорган. химии*, **44**, 1827 (1999)
239. A.A.Setlur, J.M.Lauerhaas, J.Y.Dai, R.P.H.Chang. *Springer Ser. Mater. Sci.*, **33**, 43 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 132600 (1999)
240. Y.Saito, Y.Tani, N.Miyagawa, K.Mitsushima, A.Kasuya, Y.Nishina. *Chem. Phys. Lett.*, **294**, 593 (1998)
241. T.Sugai, H.Omote, S.Bandow, N.Tanaka, H.Shinohara. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (4B), L477 (1999)
242. B.H.Chang, S.S.Xie, W.Y.Zhou, L.X.Qian, Z.W.Pan, J.M.Mao, W.Z.Li. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1015 (1998)
243. M.Yudasaka, T.Ichihashi, S.Iijima. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10201 (1998)
244. M.Yudasaka, T.Ichihashi, T.Komatsu, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 91 (1999)
245. E.G.Gamaly, A.V.Rode. *Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. Eng.*, **3343**, Pt.2, 847 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 131348 (1999)
246. Y.Zhang, H.Gu, S.Iijima. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3827 (1998)
247. W.K.Maser, E.Munoz, A.M.Benito, M.T.Martinez, G.F.de la Fuente, Y.Maniette, E.Anglaret, J.-L.Sauvajol. *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 587 (1998)
248. L.P.Biro, G.I.Mark, J.Gyulai, K.Havancsak, S.Lipp, Ch.Lehrer, L.Frey, H.Ryssel. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **147**, 142 (1999); *Chem. Abstr.*, **130**, 162158 (1999)
249. A.Siska, K.Hernadi, I.Kircsi, I.Rojik, J.B.Nagy. *AIP Conf. Proc.*, **442**, 20 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 57668 (1999)
250. J.Kong, A.M.Kassel, H.Dai. *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 576 (1998)
251. C.N.R.Rao, A.Govindaraj, R.Sen, B.C.Satishkumar. *Mater. Res. Innovations*, **2**, 128 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 133022 (1999)
252. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, R.Sen, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 47 (1998)
253. Z.P.Huang, J.W.Xu, Z.F.Ren, J.H.Wang, M.P.Siegal, P.N.Provencio. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3845 (1998)
254. Z.F.Ren, Z.P.Huang, J.W.Xu, J.H.Wang, P.Bush, M.P.Siegal, P.N.Provencio. *Science*, **282**, 1105 (1998)
255. F.Okuyama, T.Hayashi, Y.Fujimoto. *J. Appl. Phys.*, **84**, 1626 (1998)
256. Z.K.Tang, H.D.Sun, J.Wang, J.Chen, G.Li. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2287 (1998)
257. S.L.Sung, S.H.Tsai, C.H.Tseng, F.K.Chiang, X.W.Liu, H.C.Shin. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 197 (1999)
258. W.Han, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3085 (1998)
259. J.Sloan, J.Cook, A.Chu, M.Zwiefka-Sibley, M.L.H.Green, J.L.Hutchison. *J. Solid-State Chem.*, **140**, 83 (1998)
260. J.-F.Colomer, P.Piedigrosso, I.Willems, C.Journet, P.Bernier, G.Van Tendeloo, A.Fonseca, J.B.Nagy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **98**, 3753 (1998)
261. M.S.P.Shaffer, X.Fan, A.H.Windle. *Carbon*, **36**, 1603 (1998)
262. R.Alexandrescu, X.Armand, M.Cauchetier, N.Herlin, S.Petcu, I.Voicu. *Carbon*, **36**, 1285 (1998)
263. V.Krstic, G.S.Duesberg, J.Muster, M.Burghard, S.Roth. *Chem. Mater.*, **10**, 2338 (1998)
264. B.Z.Tang, H.Xu. *Macromolecules*, **32**, 2569 (1999)
265. R.H.Baughman, C.Cui, A.A.Zakhidov, Z.Iqbal, J.N.Barisci, G.M.Spinks, G.G.Wallace, A.Mazzolini, D.Rossi, A.G.Rinzler, O.Jaschinski, S.Roth, M.Kertesz. In *The 13 International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials. Science and Technology of Molecular Nanostructures*. Kirchberg, 1999. P. 17
266. R.H.Baughman, C.Cui, A.A.Zakhidov, Z.Iqbal, J.N.Barisci, G.M.Spinks, G.G.Wallace, A.Mazzolini, D.De Rossi, A.G.Rinzler, O.Jaschinski, S.Roth, M.Kertesz. *Science*, **284**, 1340 (1999)
267. O.Inganas, I.Lundstrum. *Science*, **284**, 1281 (1999)
268. M.Brennan. *News Week*, **77** (21), 6 (1999)
269. A.A.Farajian, K.Esfarjani, Y.Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5084 (1999)
270. Q.Wang, S.R.Chandra, D.S.Sholl, J.K.Johnson. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 956 (1999)
271. H.Dai, N.Franklin, J.Han. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1508 (1998)
272. J.K.Campbell, L.Sun, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3779 (1999)
273. *Chem. Eng. News*, **77** (17), 23 (1999)
274. H.Hoffschulz, J.W.Otto, H.Eickenbusch. *Zukunftsige Technol.*, **25** (i-vi), 1 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 103306 (1998)
275. C.Laurent, E.Flahaut, A.Peigney, A.Rousset. *New J. Chem.*, **22**, 1229 (1998)
276. *Ceramics Jpn.*, **33**, (6) (1998)
277. *Appl. Phys. A*, (1, 5), 67 (1998)
278. J.Hu, T.W.Odom, C.M.Lieber. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 435 (1999)
279. P.M.Ajayan. *Chem. Rev.*, 1787 (1999)
280. R.Nesper, H.-J.Muhr. *Chimia*, **52**, 571 (1998)
281. S.Subramoney. *Adv. Mater. (Weinheim)*, **10**, 1157 (1998)
282. R.E.Smalley, B.I.Yakobson. *Solid State Commun.*, **107**, 597 (1998)

## METHODS FOR PREPARATION OF CARBON NANOTUBES

**E.G.Rakov**

*D.I.Mendeleev Russian University of Chemical Technology*

*9, Miusskaya pl., 125047 Moscow, Russian Federation, Fax + 7(095)490-7523*

The principal methods of synthesis and purification of carbon nanotubes, a new form of material with many potential applications, are described. The possibilities of scaling-up of the methods for future commercialisation and of more extensive application are evaluated.

Bibliography — 282 references.

*Received 18th May 1999*